



**You have downloaded a document from  
RE-BUS  
repository of the University of Silesia in Katowice**

**Title:** Właściwości gradientowych warstw węglowych na bazie tlenku glinu

**Author:** Tomasz Kmita

**Citation style:** Kmita Tomasz. (2007). Właściwości gradientowych warstw węglowych na bazie tlenku glinu. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

# **Uniwersytet Śląski**

**Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach**

**Zakład Technologii Warstw Powierzchniowych**

**Praca doktorska**

**Właściwości gradientowych warstw węglowych  
na bazie tlenku glinu**

**mgr Tomasz Kmita**

**Promotor:**

**dr hab. Władysław Skoneczny**

**Sosnowiec 2007**

*Składam serdeczne podziękowania  
Panu dr hab. Władysławowi Skonecznemu  
za udzieloną mi pomoc i opiekę naukową  
w trakcie realizacji niniejszej pracy.*

*Wyrazy wdzięczności i podziękowania kieruję także pod adresem  
Pana prof. Jerzego Cybo  
za udostępnienie aparatury do badań  
tribologicznych i stereometrycznych, a także dla  
Pana prof. Andrzeja Posmyka  
za cenne wskazówki podczas pisania pracy.*

# Spis treści

1.	Wprowadzenie .....	5
2.	Część literaturowa.....	7
2.1.	Aluminium i jego stopy .....	7
2.2.	Metody wytwarzania i zastosowanie powłok tlenkowych na aluminium .....	13
2.2.1.	Wprowadzenie.....	13
2.2.2.	Metody elektrochemiczne .....	15
2.2.2.1.	Podstawowe zagadnienia z zakresu elektrolitycznego utleniania aluminium .....	15
2.2.2.2.	Mechanizm tworzenia powłoki tlenkowej .....	19
2.2.2.3.	Modele wzrostu powłoki tlenkowej .....	22
2.2.2.4.	Wpływ kształtu i gęstości prądu procesu elektrolitycznego na tworzenie powłoki tlenkowej .....	25
2.2.2.5.	Wytwarzanie powłok do celów ochronnych i dekoracyjnych .....	28
2.2.2.6.	Wytwarzanie powłok do celów elektroizolacji .....	30
2.2.2.7.	Wytwarzanie anodowych powłok twardych (APT) .....	31
2.2.3.	Metody wykorzystujące obróbkę cieplną.....	34
2.2.3.1.	Metody cieplno-chemiczne .....	34
2.2.3.2.	Metody cieplno-fizyczne.....	36
2.2.3.3.	Obróbka laserowa powłok $Al_2O_3$ na aluminium.....	37
2.3.	Właściwości fizyko-chemiczne anodowej powłoki tlenkowej na aluminium.....	40
2.3.1.	Odmiany polimorficzne $Al_2O_3$ .....	40
2.3.2.	Struktura i morfologia anodowych powłok tlenkowych .....	45
2.3.3.	Grubość anodowych powłok tlenkowych .....	50
2.3.4.	Mikrotwardość anodowych powłok tlenkowych .....	55
2.3.5.	Skład chemiczny anodowych powłok tlenkowych .....	59
2.3.6.	Chropowatość powierzchni anodowych powłok tlenkowych .....	64
2.3.7.	Właściwości tribologiczne anodowych powłok tlenkowych .....	66
2.4.	Powłoki kompozytowe na podstawie anodowej powłoki tlenkowej.....	72
2.5.	Uszczelnianie powłok tlenkowych .....	75
2.5.1.	Mechanizm uszczelniania.....	75
2.5.2.	Metody uszczelniania powłok tlenkowych .....	77
2.6.	Analiza bibliografii.....	81
3.	Część badawcza .....	84



3.1.	Teza i cele pracy .....	84
3.2.	Zakres i plan pracy .....	85
3.3.	Wytworzenie bazy gradientowej warstwy węglowej .....	87
3.3.1.	Materiał badawczy .....	87
3.3.2.	Aparatura i metody badań .....	88
3.3.3.	Badania grubości powłok .....	90
3.3.4.	Badania mikrotwardości powłok.....	93
3.3.5.	Badania morfologii powierzchni powłok .....	95
3.3.6.	Podsumowanie .....	96
3.4.	Dobór tworzywa sztucznego jako partnera tribologicznego gradientowej warstwy węglowej.....	98
3.4.1.	Materiał badawczy .....	98
3.4.2.	Aparatura i metody badań .....	100
3.4.3.	Badania tribologiczne.....	102
3.4.4.	Badania struktury geometrycznej powierzchni powłok .....	110
3.4.5.	Podsumowanie .....	113
3.5.	Obróbka cieplno-chemiczna anodowej powłoki tlenkowej.....	114
3.5.1.	Warunki obróbki cieplno-chemicznej .....	114
3.5.2.	Badania struktury gradientowych warstw węglowych.....	116
3.5.3.	Badania morfologii gradientowych warstw węglowych.....	128
3.5.4.	Badania składu chemicznego gradientowych warstw węglowych.....	144
3.5.4.1.	Badania składu chemicznego metodą EDS.....	144
3.5.4.2.	Badania składu chemicznego metodą XPS .....	146
3.5.5.	Badania składu fazowego gradientowych warstw węglowych .....	151
3.5.6.	Badania mikrotwardości gradientowych warstw węglowych.....	153
3.5.7.	Podsumowanie .....	158
3.6.	Ocena tribologiczna i stereometryczna gradientowej warstwy węglowej.....	159
3.6.1.	Aparatura i metodyka badań .....	159
3.6.2.	Badania tribologiczne.....	161
3.6.3.	Badania stereometryczne.....	175
3.6.4.	Podsumowanie .....	185
4.	Wnioski.....	186
5.	Literatura.....	188
6.	Streszczenie .....	197

## 1. Wprowadzenie

Aluminium i jego stopy - ze względu na szereg cennych zalet takich jak: niską gęstość, łatwe modyfikacje właściwości wytrzymałościowych innymi pierwiastkami (stopy lekkie), pięciokrotnie większa od stopów żelaza przewodność cieplna - są powszechnie wykorzystywanym materiałem konstrukcyjnym. Istnieje wiele zastosowań aluminium, jego stopów i kompozytów na osnowie Al (AlMMC) we współczesnej technice, począwszy od przemysłu lotniczego i samochodowego poprzez budownictwo, po przemysł okrętowy, maszynowy oraz chemiczny. Szacuje się, iż udział aluminium jako materiału konstrukcyjnego będzie nadal wzrastał [1-5].

Istnieją istotne ograniczenia aplikacji tego metalu. Przede wszystkim jest to niska temperatura topnienia, trudność obróbki mechanicznej, niska twardość, skłonność do szczepień adhezyjnych oraz niska odporność na zużycie we współpracy tribologicznej z metalami. Szczególnie istotne wydają się ograniczenia stosowalności aluminium i jego stopów jako ślizgowych, bezsmarowych węzłów kinematycznych maszyn [5-7, 8], typu siłowniki pneumatyczne czy sprężarki. W tym przypadku istnieje konieczność modyfikacji warstwy wierzchniej (WW) aluminium poprzez wytworzenie metodami elektrochemicznymi technologicznej warstwy wierzchniej w postaci anodowej powłoki tlenkowej.

Aluminium, ze względu na duże powinowactwo do tlenu, wytwarza naturalnie warstwę pasywacyjną – jest ona jednak zbyt cienka (do 0,01  $\mu\text{m}$ ), by miała techniczne znaczenie w tribologii [1, 9]. Natomiast grubość uzyskanych w procesach anodowania twardego powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  może osiągać nawet 250  $\mu\text{m}$ . Z punktu widzenia tribologii zaletą powłok tlenkowych wytwarzanych elektrolitycznie jest możliwość sterowania ich właściwościami, głównie współczynnikiem tarcia i intensywnością zużywania się triboelementów poprzez zmianę ich porowatości, grubości i mikrotwardości, na drodze doboru warunków wytwarzania (temperatura i skład kąpeli, gęstość prądowa). Do zalet powłok tlenkowych na aluminium można również zaliczyć ich dobrą przyczepność do podłoża oraz stabilność właściwości w szerokim zakresie temperatur [10]. Modyfikowana elektrolitycznie WW aluminium oprócz zwiększenia odporności zużyciowej może spełniać jeszcze inne funkcje w zależności od warunków wytwarzania, np.: ochrony antykorozyjnej, poprawy estetyki (powłoki barwione) czy elektroizolacji.

Zastosowanie jednorodnej warstwy wierzchniej wywołuje jednak skokową zmianę własności fizyko-chemicznych w stosunku do materiału rdzenia – co może być przyczyną spadku trwałości i większej awaryjności węzłów kinematycznych. Obecnie coraz częściej

stosuje się warstwy o pośrednich właściwościach (wielowarstwy), wytwarzane częstokroć w drogich lub wielokrotnych procesach technologicznych (PVD, CVD, implantacja jonowa). Najlepszym rozwiązaniem technologicznym, zapewniającym trwałość i niezawodność warstw wierzchnich elementów maszyn wydają się warstwy gradientowe, charakteryzujące się płynną zmianą właściwości od powierzchni do rdzenia, wytwarzane w jednym, najwyżej kilku zabiegach technologicznych [11].

APT wytwarzana elektrolitycznie charakteryzuje się strukturą włóknistą, tworzącą gęstą sieć kanalików (nanoporów), mających ujście na jej powierzchni. Dalszy wzrost parametrów użytkowych warstwy wierzchniej aluminium i jego stopów można uzyskać poprzez tworzenie kompozytów na bazie wytworzonego elektrolitycznie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wykorzystując jako osnowę włókna tlenku aluminium, a wspomnianą sieć nanoporów jako zasobniki dla fazy dyspersyjnej. Przykładem jest osadzanie fazy metalicznej w strukturze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , np.: niklu, srebra, miedzi, palladu [12-15]. Można również prowadzić proces anodowania twardego tak, aby uzyskać wyraźnie kolumnowo-gradientową strukturę tlenku aluminium, a następnie wprowadzić pomiędzy włókna modyfikator – zapewnia to bardziej płynną zmianę właściwości mechanicznych powłoki [16]. Dla skojarzeń ślizgowych bezsmarowych najkorzystniej byłoby modyfikować warstwę tlenkową na aluminium poprzez wprowadzanie w jej pory fazy obniżającej współczynnik tarcia, np.: dwusiarczku molibdenu, grafitu lub polimeru niskotarciowego [5, 17-19]. Mała średnica porów (poniżej 500 nm) uniemożliwia jednak jak dotąd metodą elektrochemiczną wprowadzenie dostępnych proszków ww. modyfikatorów, których typowe, średnie średnice nie są mniejsze niż ok. 1  $\mu\text{m}$  (a zastosowanie mniejszych wiąże się z bardzo wysokimi kosztami badań).

Autor pracy przedstawia rozwiązanie tego problemu w postaci dwuetapowego uzyskiwania gradientowych warstw węglowych na stopie aluminium EN AW-ALMg2. Ogólna koncepcja zaproponowanego rozwiązania sprowadza się do zastosowania zjawiska uszczelniania w kwasie bursztynowym porowatej powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o wyraźnie gradientowej strukturze, uzyskiwanej metodą anodowania twardego w elektrolitach wieloskładnikowych, zawierających kwasy organiczne. Autor wykorzystał tu zjawisko sorpcji i chemicznego rozkładu związków organicznych w porach tlenku glinu, z wydzieleniem składnika kompozytowego w postaci węgla i jego związków. Jako osnowę nowego materiału wytworzył powłokę tlenkową o wysokiej mikrotwardości, znacznej porowatości i wyraźnie gradientowej zmianie struktury. W efekcie uzyskano nowy jakościowo materiał na skojarzenia ślizgowe we współpracy z tworzywami sztucznymi w warunkach odpowiadających pracy sprężarek bezsmarowych.

## 2. Część literaturowa

### 2.1. Aluminium i jego stopy

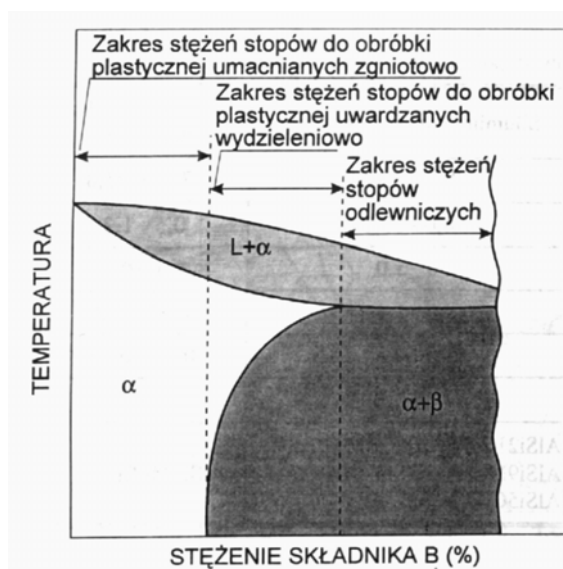
Aluminium jest jednym z najpowszechniej występujących pierwiastków w przyrodzie. Jego zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 8,13%. Aluminium zalicza się do metali lekkich, jest bardzo miękkie, wykazuje niską temperaturę topnienia oraz niską gęstość, odznacza się znaczną plastycznością oraz dobrą przewodnością cieplną i elektryczną (tab. 1). Wspomniane własności fizyczne i mechaniczne Al zależne są od temperatury, czystości oraz od rodzaju zastosowanej obróbki cieplnej i stanu umocnienia. W zależności od ilości zanieczyszczeń rozróżnia się aluminium hutnicze rafinowane oraz aluminium hutnicze [20-24]. Aluminium uzyskuje się w procesie elektrolizy tlenku glinowego w stopionym kriolicie oraz oczyszcza (aluminium hutnicze rafinowane) metodą trójstopniowej rafinacji. Tlenek glinowy do produkcji aluminium technicznego uzyskuje się natomiast z jego rud (głównie boksytów), składających się z wodorotlenków glinowych, bemitu, diasporów krzemionek i związków żelaza [25].

Tabela. 1. Wybrane własności fizyczne i mechaniczne czystego aluminium (99,99%) w 293 K [20, 26]

Własności	Wartość
Masa atomowa	26,98
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	$2,699 \cdot 10^3$
Moduł sprężystości E [N/m <sup>2</sup> ]	$7,05 \cdot 10^{10}$
Zmniejszenie objętości w czasie krzepnięcia [%]	7
Temperatura topnienia [K]	933,39
Temperatura wrzenia [K]	2773
Ciepło właściwe [J/kg·K]	896
Przewodność elektryczna [S/m]	$37,74 \cdot 10^6$
Przewodność cieplna [W/(m·K)]	230
R <sub>m</sub> w stanie miękkim / półtwardym [MPa]	40 ÷ 50 / 90 ÷ 120
R <sub>0,2</sub> w stanie miękkim / półtwardym [MPa]	10 ÷ 20 / 70 ÷ 80
A <sub>10</sub> w stanie miękkim / półtwardym [%]	35 ÷ 45 / 4 ÷ 6
HB w stanie miękkim / półtwardym [%]	15 / 25

Aluminium jest używane we wszystkich dziedzinach współczesnej techniki, zarówno w postaci czystego metalu, jak i stopów: w budownictwie, w przemyśle lotniczym i okrętowym, w budowie maszyn, silników, karoserii pojazdów, jako aparatura w przemyśle chemicznym, włókienniczym, spożywczym (folia aluminiowa), w elektrotechnice (kondensatory, baterie), w metalurgii (odtlenianie) itd. [2-5, 27, 28].

Stopy aluminium wytwarza się głównie dla polepszenia własności wytrzymałościowych przy dobrych właściwościach plastycznych Al. Cechuje je bardzo dobry stosunek wytrzymałości do ciężaru właściwego (większy niż dla stali) oraz brak zmniejszania udatności w miarę obniżania temperatury. Techniczne stopy aluminium dzieli się na stopy do obróbki plastycznej (PN-EN-AW) oraz na stopy odlewnicze (PN-EN-AC). Wyróżnić można także stopy utwardzane dyspersyjnie i nieutwardzone dyspersyjnie [20-24] (rys. 1).



Rys. 1. Część typowego układu równowagi stopów aluminium z zaznaczeniem zakresów stężeń stopów do przeróbki plastycznej, umacnianych zgniotowo i wydzieleniowo, oraz stopów odlewniczych

Wśród stopów odlewniczych najbardziej rozpowszechnione są siluminy, tj. podwójne lub wieloskładnikowe stopy aluminium z krzemem, o zawartości od 4 do 30% Si. Siluminy wieloskładnikowe zawierają dodatki Cu, Mg, Mn i Ni; które umożliwiają znaczne polepszenie ich właściwości mechanicznych poprzez utwardzanie wydzieleniowe. Stopy Al-Si mają bardzo dobre właściwości odlewnicze (mały skurcz i mała skłonność do pęknięcia), wykazują dobre właściwości wytrzymałościowe przy niskiej plastyczności, natomiast wadą tych stopów jest niska odporność na korozję [20]. Siluminy eutektyczne

i pondeutektyczne są stosowane na tłoki i głowice silników spalinowych, odlewy części maszyn o skomplikowanych kształtach oraz różnego rodzaju armaturę. Z siluminów nadeutektycznych wytwarza się silnie obciążone części dla przemysłu okrętowego i elektrycznego, pracujące w podwyższonej temperaturze i w wodzie morskiej [20, 23].

Stopy aluminium do przeróbki plastycznej zawierają mniejsze ilości dodatków stopowych. Można je ogólnie podzielić następująco [20-24]:

- nieutwardzane dyspersyjnie, to stopy:
  - Al -Mg (2-5%) z dodatkami Si, Mn i Cr zwane hydronaliami,
  - Al - Mn (<2%) zwany alumanem,
- utwardzane dyspersyjnie, to stopy:
  - Al-Cu (3-5%) z dodatkami Mg i Mn zwane duralami miedziowymi,
  - Al-Mg (<1,5%) z dodatkami Si (aldrey) i Mn (anticorodal),
  - Al-Si (ok.1%) z dodatkami Cu (avia),
  - Al-Zn (5-7%) z dodatkami Cu, Mn, Mg i Cr zwane duralami cynkowymi.

Stopy aluminium z magnezem i aluminium z manganem są stosowane na części przeznaczone do pracy w agresywnych środowiskach ze względu na ich bardzo dobrą odporność na korozję oraz wykazują dobrą spawalność [20, 28, 29]. Stopy Al-Mg cechuje jednak większa wytrzymałość mechaniczna, niższa gęstość oraz bardzo dobra podatność na anodowe utlenianie. Nieutwardzane dyspersyjnie stopy do przeróbki plastycznej stosuje się na średnio obciążone elementy w przemyśle maszynowym (siłowniki pneumatyczne), okrętowym i lotniczym oraz w urządzeniach przemysłu spożywczego i chemicznego [20]. Bardzo dobrą odpornością na korozję odznaczają się również stopy Al-Mg-Si utwardzane wydzieleniowo. Dodatkowo tzw. stop aldrey charakteryzuje się po starzeniu aż 84% przewodnością czystego Al przy  $R_m$  dwukrotnie wyższym. Znajdował on zastosowanie jako przewody energetyczne [21].

Durale miedziowe i cynkowe odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi, lecz słabą odpornością na korozję. W celu zabezpieczenia antykorozyjnego wymagają platerowania cienkimi warstwami czystego aluminium. Durale są szeroko stosowane do wyrobu różnego typu części maszyn, taboru kolejowego, samolotów i pojazdów mechanicznych, także w budownictwie i architekturze [20-24, 26]. W tabeli 2 przedstawiono wybrane stopy aluminium stosowane do obróbki plastycznej wg PN-EN 573-3/AK:1998 oraz ich oznaczenie wg starszej, nieobowiązującej już normy

PN-79/-H 88026. Właściwości wytrzymałościowe stopów aluminium do przeróbki plastycznej prezentuje natomiast tabela 3.

Tabela. 2. Wybrane stopy aluminium do obróbki plastycznej wg PN-EN 573 - 3/AK:1998 [42]

Oznaczenie wg PN-EN 573-3/AK:1998		Oznaczenie wg PN-79/-H 88026
Symbolem chemicznym	Numerycznie	
EN AW-AlMn1	EN AW-3301	PA1 (aluman)
EN AW-AlMg2	EN AW-5251	PA2
EN AW-AlMg5	EN AW-5019	PA20
EN AW-AlMgSi	EN AW-6101(A)	PA38 (aldrey)
EN AW-AlMg1SiCu	EN AW-6061	PA45
EN AW-AlCu4MgSi	EN AW-2017(A)	PA6
EN AW-AlCu4Mg1	EN AW-2024	PA7 (dural)
EN AW-AlCu2Mg2Ni1	EN AW-6218(A)	PA30

Tabela. 3. Własności fizyczne wybranych stopów aluminium do przeróbki plastycznej oraz własności mechaniczne tych stopów w stanie wyżarzonym [20]

Stop	Własności fizyczne i wytrzymałościowe					
	Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	Przewodność cieplna [W/(m·K)]	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>0,2</sub> [MPa]	A <sub>10</sub> [%]	HB
AlMn1	2,75·10 <sup>3</sup>	192	120	60	24	38
AlMg2	2,67·10 <sup>3</sup>	188	190	80	23	45
AlMg5	2,65·10 <sup>3</sup>	146	280	160	22	50
AlMg1Si1	2,80·10 <sup>3</sup>	155	180	100	20	55
AlMg1SiCu	2,77·10 <sup>3</sup>	167	-	-	-	-
AlCu4MgSi	2,75·10 <sup>3</sup>	184	280	200	19	85
AlCu4Mg1	2,80·10 <sup>3</sup>	175	250	170	18	70
AlCu2Mg2Ni1	-	-	310	170	16	85

Dzięki dużemu powinowactwu do tlenu, na aluminium i jego stopach wytwarza się bardzo cienka i dobrze przylegająca warstwa pasywacyjna jego tlenku, zapewniająca dobrą odporność na korozję atmosferyczną. Aluminium jest także odporne na działanie wielu

związków organicznych, wody, wodoru, bromu, fluoru, siarki i jodu [20, 25, 30]. Natomiast Al nie jest odporne na działanie alkaliów, większości kwasów utleniających, bezwodnych alkoholi, wody morskiej, wapnia i rtęci. Dodatki stopowe takiej jak: Mg, Mn, Cr, Be, Sb generalnie podwyższają odporność korozyjną aluminium. W praktyce jako dodatek antykorozyjny najkorzystniejsze są mangan i magnez, gdyż neutralizują one szkodliwy wpływ żelaza i krzemu w stopie [20, 29, 31]. Zanieczyszczenia i składniki stopowe w postaci Fe, Cu, Ni, Ag, Sn, P, Si wywołują natomiast obniżenie odporności korozyjnej [30, 31, 32].

Warstwa pasywacyjna  $Al_2O_3$  ma charakter amfoteryczny, więc nie jest odporna na działanie kwasów i zasad (za wyjątkiem kwasu azotowego). Poza tym warstwa  $Al_2O_3$  w przypadku środowiska nadmorskiego lub zanieczyszczonego chlorkami nie spełnia już dobrze roli zabezpieczenia antykorozyjnego aluminium [31]. W celu poprawy odporności przed korozją wytwarza się - głównie metodami elektrochemicznymi - technologiczną warstwę o znacznie większej grubości, która oprócz ochrony antykorozyjnej zapewnia wzrost twardości i odporności na ścieranie aluminium. Nie wszystkie stopy aluminium wykazują jednak dobrą podatność na anodowe utlenianie. Jak wskazują badania naukowe wśród stopów Al najlepszą podatność na utlenianie wykazują stopy do przeróbki plastycznej Al-Mg o niewielkiej zawartości faz międzymetalicznych [33-40].

Tabela. 4. Skład chemiczny stopu EN AW-AlMg2 [40]

Wyznaczony skład według:	Pierwiastki stopu EN AW-AlMg2							
	Mg	Mn	Si	Fe	Cu	Zn	Cr	Ti
Badania własne	1,85	0,30	0,21	0,35	0,04	0,05	0,02	0,02
Atest producenta (Zakład Metali Lekkich w Kętach)	1,90	0,26	0,20	0,32	0,05	0,01	0,02	0,02
PN-79/88026	1,80 2,80	0,60	0,40	0,40	0,10	0,01 0,02	0,05 0,35	0,20



Na stopach tych uzyskuje się grube, twarde i o dobrej jakości powłoki tlenkowe. Na szczególną uwagę zasługują stopy EN AW-ALMg2 o jednorodnie rozmieszczonych składnikach stopowych (tab. 4). Natomiast na stopach odlewniczych, generalnie ze względu na ich niejednorodność, wytwarzana warstwa  $Al_2O_3$  jest znacznie cieńsza i wykazuje wiele defektów. Bardzo niekorzystne w tym względzie jest występowanie w stopach aluminiowych domieszek miedzi i krzemu, znajdujących się na granicy ziaren [8, 41]. Poprawę jakości warstw tlenkowych na stopach aluminium można uzyskać stosując przed utlenianiem obróbkę cieplną ujednoradniającą [8, 35].

## **2.2. Metody wytwarzania i zastosowanie powłok tlenkowych na aluminium**

### **2.2.1. Wprowadzenie**

Aluminium, ze względu na duże powinowactwo do tlenu, samoczynnie pokrywa się warstwą pasywacyjną. Warstwa ta - jak już wspomniano we wstępie - nie ma większego znaczenia technicznego ze względu na swą małą grubość (do 0,01  $\mu\text{m}$ ) [1, 9, 43]. Warstwy pasywacyjne na powierzchniach metali wykorzystuje się najczęściej w funkcji ochrony antykorozyjnej i dekoracyjnej, o ile posiadają dobrą przyczepność do podłoża i zwartą budowę [44]. Ze względu na dobrą przyczepność  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do aluminium i łatwe zabezpieczenie porów tlenku aluminium poprzez proces uszczelnienia było możliwe wykorzystanie tworzącej się warstwy pasywacyjnej właśnie do ochrony aluminium oraz innych metali pokrytych aluminium przed korozją. Konieczne było jednak wytworzenie znacznie grubszej powłoki, co najmniej kilku-mikrometrowej. W tym celu, za pomocą metod elektrolitycznych, wywołuje się sztucznie proces korozji, zwany anodowaniem. Tak wytworzone warstwy (nazywane się konwersyjnym) często wykorzystuje się również w celach dekoracyjnych stosując procesy chemicznego i fizycznego ich barwienia [41].

Obróbka cieplna aluminium przyspiesza wzrost naturalnej warstwy pasywacyjnej  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W przypadku typowego wyżarzania jej grubość (do 0,2  $\mu\text{m}$ ) jest jednak niewystarczająca, by zapewnić dobre efekty ochrony przed korozją [41]. Zastosowanie nowoczesnych metod termicznego utleniania w komorach UHV oraz utleniania plazmowego pozwala na uzyskanie dobrych jakościowo warstw, o strukturze fazowej zależnej od temperatury procesu [10]. Do metod obróbki cieplnej, umożliwiających wytworzenie warstw tlenku aluminium zaliczyć można również ablacje laserową. Technika ta umożliwia bardzo precyzyjne nakładanie warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na podłoże aluminiowe [20, 21].

Długotrwałe działanie pary wodnej również prowadzi do wzrostu grubości warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (do ok. 2  $\mu\text{m}$ ). Metoda „bemitowia” charakteryzuje się jednak bardzo małą szybkością i skutecznością uzyskanej ochrony przed korozją. Konieczna jest tu bowiem przemiana tworzącego się wodorotlenku  $\gamma_L - \text{AlOOH}$  na  $\gamma_S - \text{AlOOH}$  (właściwą warstwę zapewniającą ochronę antykorozyjną), co wymaga bardzo długiego czasu. W praktyce nie jest ona często wykorzystywana [41, 45].

Zwiększenie grubości naturalnej powłoki tlenkowej można uzyskać również stosując roztwory utleniaczy chemicznych, takich jak chromiany. Metoda ta nosi nazwę MBV i pozwala na uzyskanie warstw tlenkowych do grubości 3  $\mu\text{m}$  [31, 46].

Aluminium ze względu na małą twardość i dużą ścieralność jest narażone na erozje i mechaniczne uszkodzenia powierzchni. Łatwość tworzenia szczepień adhezyjnych we współpracy z metalami eliminuje ponadto jego aplikacje tribologiczne. Metodą elektrolityczną można jednak uzyskać bardzo grube powłoki (nawet 250  $\mu\text{m}$ ) wykazujące dużą odporność na ścieranie oraz bardzo dobrą przyczepność do podłoża. Czysto elektrolityczne metody prowadzące do ww. efektów określane są mianem anodowania twardego [46, 47]. Najnowocześniejsze są metody elektrolityczno-plazmowego oksydowania (PEO), pozwalające uzyskiwać nawet 500  $\mu\text{m}$  bardzo twarde i odporne na ścieranie warstwy. Powłoki takie znajdują zastosowanie w siłownikach pneumatycznych, sprężarkach bezsmarowych, jako cylindry, przekładnie oraz wyposażenie wojskowe [35, 48].

W celu uzyskania wzrostu odporności na ścieranie i wysokiej twardości, wykorzystuje się także metody fizycznego lub chemicznego napyłania tlenku aluminium (CVD i PVD oraz ich odmiany). Metody te są stosowane głównie do poprawy właściwości warstwy wierzchniej narzędzi skrawających lub części maszyn narażonych na erozje [49, 50, 51].

Metodami galwanicznymi, prowadzonymi w elektrolitach o bardzo małej zdolności wtórnego rozpuszczania tlenku aluminium, można uzyskać cienkie powłoki tlenkowe o bardzo małej porowatości, mające zwartą budowę. Powłoki takie wykorzystuje się do celów elektroizacji – głównie na kondensatory elektrolityczne [41].

W elektrolitach o dużej zdolności wtórnego rozpuszczania tlenku aluminium wytwarza się powłoki tlenkowe bardzo porowate, przeznaczone jako podwarstwy, na które nakłada się farby i lakiery.

Coraz częściej warstwy tlenkowe są stosowane jako osnowy materiałów kompozytowych, gdzie w osnowę ceramiczną wprowadza się różnymi metodami metale, środki smarowe i polimery [5, 12-15, 17-19]. Materiały takie wykazują bardzo interesujące właściwości katalityczne, tribologiczne, magnetyczne i optyczne, dlatego mają możliwość szerokiego zastosowania w technice [52]. Włóknista struktura tlenku glinu jest wykorzystywana także jako matryca do tworzenia nowoczesnych nanomateriałów [31].

Z powyższej krótkiej charakterystyki metod służących do uzyskiwania powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wynika ich ogólny podział na:

- metody elektrochemiczne,
- metody fizyczne,
- cieplno-chemiczne.

Natomiast zastosowanie aluminiowych powłok tlenkowych to głównie:

- ochrona antykorozyjna i dekorowanie (powłoki barwione),
- aplikacje tribologiczne i modyfikacja WW narzędzi skrawających,
- zastosowania elektroizolacyjne, elektronika,
- osnowy nowych materiałów kompozytowych,
- podwarstwy pod powłoki lakiernicze.

Szczegółowy opis ww. metod uzyskiwania powłok tlenku aluminium przedstawiają poniższe punkty tego przeglądu bibliograficznego. Ze względu na przedmiot pracy w poniższym zestawieniu autor skupił główną uwagę na elektrolitycznych metodach wytwarzania powłok na aluminium.

### **2.2.2. Metody elektrochemiczne**

#### **2.2.2.1. Podstawowe zagadnienia z zakresu elektrolitycznego utleniania aluminium**

Metody elektrochemicznego utleniania aluminium wykorzystują zjawisko elektrolizy (więc nazywane są elektrolitycznymi), przebiegające zgodnie z prawem Faradaya, z którego wynika następująca zależność:

$$m = k \cdot i \cdot t, \quad (1)$$

gdzie:  $t$  - czas przepływu ładunku;  
 $k$  - równoważnik elektrochemiczny substancji;  
 $m$  - masa wydzielonej substancji podczas elektrolizy,  
 $i$  - natężenie prądu.

Zgodnie z tym prawem określona ilość elektryczności przemienia aluminium w określoną ilość jego tlenku. Powłoka tlenkowa ulega w kontakcie z wodą przemianom fazowym, polegającym na jej uwodnieniu. Dlatego też wytwarzany elektrolitycznie tlenek glinu nie ma składu jednorodnego i zawiera zawsze pewne ilości uwodnionego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

zależnie od składu elektrolitu, czasu i temperatury procesu elektrochemicznego. Ponadto pewne ilości tlenku glinu ulegają wtórnemu rozpuszczaniu ze strony elektrolitu podczas wytwarzania. Z tych powodów uzyskiwana warstwa tlenkowa nie będzie w rzeczywistości odpowiadała obliczeniom teoretycznym zgodnie ze wzorem nr. 1. Teoretycznie dla wytworzenia 1  $\mu\text{m}$  grubości warstwy tlenkowej na powierzchni 1  $\text{dm}^3$ , potrzebne jest 0,49 Ah elektryczności. W praktyce wykorzystuje się parametr stopnia skuteczności anodowej (lub wydajności prądowej) określający procentowo stosunek elektryczności teoretycznej do rzeczywistej [41, 53]. Przykładowe wartości stopnia skuteczności anodowej dla różnych elektrolitów podaje tab. 5.

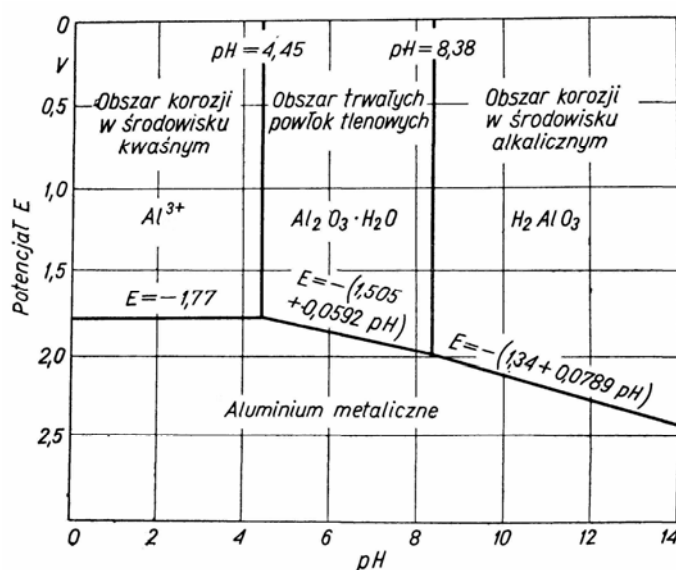
Tabela. 5. Wartość stopnia anodowej skuteczności różnych elektrolitów [41]

Elektrolit	Gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]	Temperatura [° C]	Stopień anodowej skuteczności [%]
15% kwas siarkowy	1,3	25	79,4÷63,8
3% kwas szczawiowy	1,3	22÷30	69,8÷50,3
3% kwas chromowy	cykl Bengougha	40	45,9
9% kwas chromowy	0,33	35	52,4

Najważniejszym czynnikiem wpływającym na formowanie się powłoki tlenkowej jest skład chemiczny elektrolitu i jego zdolność do wtórnego rozpuszczania tlenku glinu. Z tego punktu widzenia rozróżnia się elektrolity o dużej, średniej i małej zdolności wtórnego rozpuszczania. Uzyskiwane właściwości tlenków aluminium w elektrolitach z różnych grup są tak odmienne, że zdolność wtórnego rozpuszczania jest podstawowym parametrem przy doborze elektrolitu do różnych zastosowań. Elektrolity o dużej zdolności wtórnego rozpuszczania stosuje się głównie do obróbki elektrolitycznej aluminium (polerowanie), np.: KOH, HCl. Elektrolity z tej grupy (np.: kwas fosforowy) stosowane są również do wytwarzania bardzo porowatych powłok, służących jako podwarstwy pod farby i lakiery. Średnia zdolność wtórnego rozpuszczania tlenku glinu predysponuje elektrolity do anodowania twardego oraz anodowego oksydowania (ochrona antykorozyjna, powłoki barwne). Elektrolity o małej zdolności do wtórnego rozpuszczania wykorzystuje się natomiast do wytwarzania warstw o bardzo niskiej porowatości, znajdujących zastosowania w elektronice, np. kwas borowy [41, 54].

Aluminium jest metalem amfoterycznym, dlatego może rozpuszczać się w środowisku kwaśnym tworząc jony  $\text{Al}^{+3}$ , jak również w środowisku alkalicznym,

tworząc jony  $\text{H}_2\text{AlO}_3^-$ . W obszarze pH od 4,45 do 8,38 pokrywa się ono trwałą naturalną warstwą tlenku (naturalna pasywacja) - rys. 2.



Rys. 2. Zależności potencjału Al od wartości pH w temperaturze 25° C [41]

W metodach elektrolitycznego otrzymywania tlenku aluminium stosuje się kierowany proces korozji, przebiegający w środowisku utleniającym, przy wartościach pH leżących poza omawianym obszarem. W praktyce najczęściej stosuje się utlenianie w środowiskach kwaśnych [41], choć najnowsze metody wykorzystują niskostężone roztwory o odczynie pH alkalicznym [55].

Przed wytworzeniem powłoki tlenkowej naturalna powłoka tlenkowa powinna zostać zniszczona. Aby przygotować powierzchnię aluminium do anodowania stosuje się odtłuszczenie oraz polerowanie metodami chemicznymi i elektrolitycznymi. Istnieje bardzo wiele roztworów i opracowanych procedur oczyszczania powierzchni aluminium przed anodowaniem [47]. Najprostszymi substancjami stosowanymi w tych zabiegach są elektrolity z grupy bardzo dużej zdolności wtórnego rozpuszczania tlenku aluminium, np.: HCL, NaOH, KOH, HNO<sub>3</sub>. Najczęściej stosuje się odtłuszczenie wstępne w czterochloroetylenie, a następnie trawienie w KOH lub NaOH, płukanie w wodzie, rozjaśnianie (pobielanie) w HNO<sub>3</sub>, kolejne płukanie w wodzie i właściwe oksydowanie [41, 43].

Bardzo istotnym parametrem procesu elektrolitycznego formowania powłoki tlenkowej na aluminium jest temperatura elektrolitu, a szczególne temperatura na granicy faz tlenek aluminium – elektrolit. Podczas formowania warstwy tlenkowej wydziela się

bardzo duża ilość ciepła. Wynika to z egzotermicznej reakcji glinu z kwasem i reakcji utleniania glinu, jak również ciepła Joule'a, na skutek dużej oporności słupa elektrolitu w porach powłoki. Biestek i Weber [41] przytaczają wyniki pracy R. B. Masona (*R. B. Mason.: J.Electrochem. Soc. 102 (4) 1995, str. 145-149*), który wyznaczył wzrost temperatury w bezpośrednim sąsiedztwie aluminiowej elektrody przy różnych gęstościach prądu. Wartości te przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Efekt cieplny reakcji anodowego utleniania aluminium [41]

Gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]	Wzrost temperatury przy anodzie [° C]	
	z mieszaniem	bez mieszania
1,25	1,0	5,3
2,5	2,1	9,3
5,0	4,5	15,3

Nadmierny wzrost temperatury może powodować obniżenie jakości powłok tlenkowych, gdyż wiąże się z ich silniejszym hydratyzowaniem i większą aktywnością jonów elektrolitu (co prowadzi do intensyfikacji wtórnego rozpuszczania formowanego tlenku). Maksymalne zalecane temperatury elektrolitu zależą od stężenia i rodzaju kwasów wchodzących w jego skład. Przekroczenie dopuszczanych w różnych metodach temperatur prowadzi do obniżenia odporności antykorozyjnej i zużyciowej w zastosowaniach tribologicznych [47]. Aby ograniczyć wzrost temperatury procesy anodowania przeprowadza się w elektrolitach o odpowiednio dużej pojemności cieplnej (lub w dużej objętości elektrolitu), stosując mieszanie i chłodzenie kąpeli lub wykorzystując dodatki kwasów organicznych zabezpieczające tworzącą się powłokę przed rozpuszczaniem [33, 56-58].

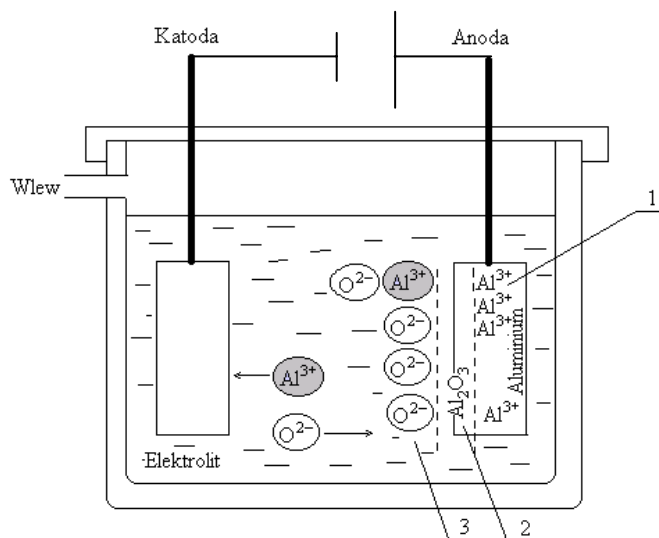
Dla otrzymania dobrych jakościowo powłok, bardzo istotne jest stosowanie substratów (odczynników chemicznych) o bardzo znikomej zawartości związków chloru. Jak podaje literatura zawartość chlorku sodowego nie powinna przekraczać 0,02%. Konieczne jest więc stosowanie do sporządzania elektrolitu wody destylowanej. Większa zawartość chloru powoduje pojawienia się plam w wyniku intensywnej korozji wżerowej [31, 41, 43].

Kolejnym ważnym zagadnieniem jest duży wpływ dodatków stopowych w podłożu aluminiowym na właściwości uzyskiwanych powłok tlenkowych. W zależności od składu chemicznego można uzyskać powłoki o różnym zabarwieniu, porowatości oraz grubości. Niektóre stopy, o czym pisano już w punkcie 2.1 (np.: dużej zawartości krzemu lub

niejednorodne) utleniają się trudno lub w znikomym stopniu – mówi się wówczas o małej podatności na anodowanie [8, 35, 41].

### 2.2.2.2. Mechanizm tworzenia powłoki tlenkowej

Powłoka  $Al_2O_3$  powstaje, jeśli podłoże aluminiowe zanurzone w elektrolicie jest włączone w obwód elektryczny jako anoda (rys. 3). Stąd powłoki tlenkowe uzyskiwane elektrolitycznie nazywamy anodowymi, a proces ich uzyskiwania anodowym utlenianiem lub anodowaniem (np.: anodowaniem twardym). Mechanizm formowania powłoki tlenkowej metodą elektrolityczną nie jest jednak do końca wyjaśniony, a przebieg procesu anodowania zależy od składu elektrolitu i warunków prądowo-temperaturowych. Istnieje wiele teorii, często sprzecznych ze sobą, nie ujmujących wszystkich właściwości procesu anodowania aluminium [41].



Rys. 3. Schemat wytworzenia warstwy  $Al_2O_3$  na aluminium metodą elektrolityczną

Niezależnie warunków prowadzenia procesu anodowania aluminium, podstawowe reakcje chemiczne można sformułować w następujący sposób [54, 59]:





Łączenie się tlenu z aluminium jest wynikiem wielu procesów: dysocjacji, migracji jonów, utlenienia i innych reakcji chemicznych. Nie jest wiadome jednak jednoznacznie z jakich jonów lub rodników pochodzi tlen wiążący się z materiałem anody, możliwe jest wchodzenie w reakcje zarówno  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  lub jonów  $\text{O}^-$  [41].

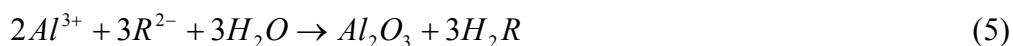
Jako podstawę procesu anodowego utleniania aluminium (najprostszy model) można przyjąć narastanie sieci jonów tlenowych od wewnętrznej strony warstwy tlenku aluminium i wędrówkę jonów aluminium (wyrwanych pod wpływem pola elektrycznego z sieci krystalicznej metalu) przez warstwę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do wolnych przestrzeni między jonami tlenu. Można tu wyróżnić trzy etapy narastania warstwy tlenkowej [41]:

1. przejście jonów  $\text{Al}^{3+}$  z metalu do warstwy tlenkowej,
2. dyfuzję jonów  $\text{Al}^{3+}$  poprzez „warstwę barierową” (o której będzie jeszcze mowa),
3. reakcja utleniania (powłokotwórcza).

Szybkość formowania powłoki zależy od szybkości etapu, w którym jest ona najniższa. Istnieją w tym zakresie znaczne rozbieżności teorii badaczy. W każdym razie w wyniku różnej szybkości poszczególnych etapów formowania, powłoka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od strony metalu ma nadmiar jonów  $\text{Al}^{3+}$  tkwiących w międzywęzłach struktury tlenku (warstwa 1 na rys. 3). Od strony elektrolitu natomiast znajduje się w warstwie nadmiar jonów tlenowych (obszar 3 na rys. 3.). Utworzona anodowo warstwa reprezentuje przejście p-i-n z cienką warstwą półprzewodnika o przewodnictwie dziurowym i cienką warstwą półprzewodnika o przewodnictwie elektronowym. Z tego względu również powłoka tlenku aluminium ma zmienny skład chemiczny w przekroju poprzecznym [8, 41].

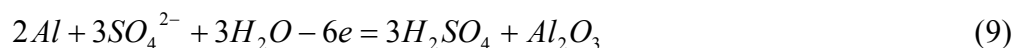
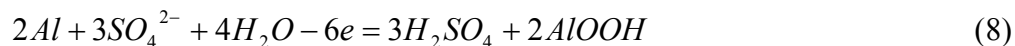
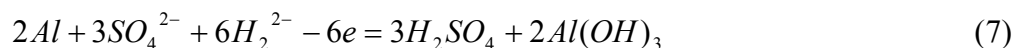
Teorie innych badaczy zakładają, iż o charakterze tworzenia warstwy tlenkowej decydują warunki prądowe procesu anodowania. Przy niskich gęstościach prądu (ok.  $0,1 \text{ mA/cm}^2$ ) tlenek powstaje dzięki ruchowi jonów tlenu, natomiast przy wysokich (powyżej  $1 \text{ mA/cm}^2$ ) tlenek aluminium jest efektem ruchu zarówno jonów tlenu jak i aluminium [60].

Dla skutecznego wytworzenia warstwy tlenkowej w elektrolicie muszą znajdować się aniony zawierające związany konstytucyjnie tlen, typu:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $(\text{COO})_2^{2-}$ . Wówczas w sposób uproszczony proces ten można wyrazić sumarycznym wzorem [41]:



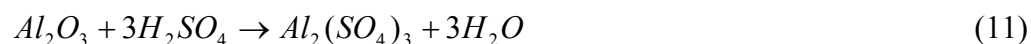
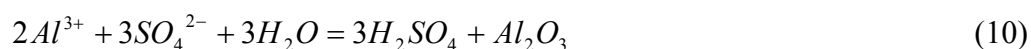
gdzie:  $\text{R}^{2-}$  jest dwuujemnym anionem.

Podczas utleniania w obecności jonów  $SO_4^{2-}$  (w kwasie siarkowym) proces tworzenia tlenku aluminium może przebiegać wg. następujących reakcji [56]:



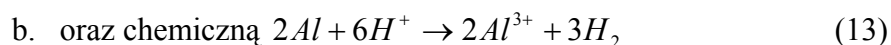
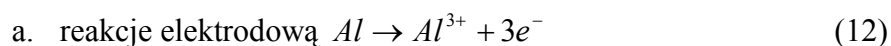
Ze wzorów 7 i 8 wynika, iż podczas formowania anodowej powłoki tlenkowej oprócz  $Al_2O_3$  powstają również jego uwodnione fazy  $AlOOH$  oraz  $Al(OH)_3$  (o czym wspomniano w punkcie 2.2.2.1).

Szybkość narastania powłoki tlenkowej jest efektem równowagi pomiędzy dwoma procesami: tworzeniem warstwy tlenkowej (wz. 10) oraz zjawiskiem jej wtórnego rozpuszczania ze strony elektrolitu (wz. 11) [56].

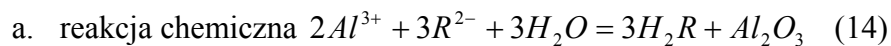


W przypadku elektrolitów trójskładnikowych proces tworzenia się warstwy tlenkowej można opisać w dwóch etapach:

1. Tworzenia się jonów  $Al^{3+}$ , reakcja startu obejmująca



2. Tworzenia się powłoki



gdzie: układami  $R^{2-}$  mogą być np.:



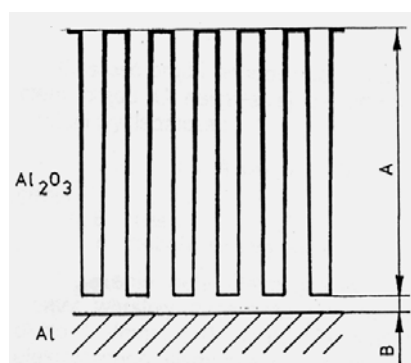
### 2.2.2.3. Modele wzrostu powłoki tlenkowej

Jak już wspomniano w poprzednim podrozdziale, istnieje szereg teorii (modeli) opisujących mechanizm tworzenia się powłoki tlenkowej. Modele te ujmują jednocześnie zagadnienia budowy strukturalnej i morfologii powierzchni  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W pracy Webera i Biestka [41] przytoczono podział tych teorii na cztery grupy:

1. Teorie „frontalności mechanizmu” – to teorie o znaczeniu historycznym, zajmujące się jedynie mechanizmem tworzenia tlenku aluminium i uznające tlenek jako pojedynczą substancję nieprzerwanie tworzącą się na anodzie.
2. Teorie „frontalności mechanizmu” i podzielności mechanizmu. Badacze tej grupy uznawali podzielność powłoki tlenkowej na warstwę cienką (zwartą i przylegającą do metalu oraz złożoną z mało uwodnionego tlenku) oraz grubą i silnie hydratyzowaną.
3. Teorie lokalności i podzielności mechanizmu. Przyjmują one podzielność tworzenia się powłoki, złożoność jej składu, budowę komórkową oraz wpływ struktury podłoża na strukturę uzyskiwanego tlenku aluminium.
4. Teorie opierającą się na tworzeniu tzw. warstwy zaporowej oraz budowie komórkowej powłoki.

Spośród powyższych grup teorii najbardziej współczesne są teorie opierające mechanizm tworzenia warstwy tlenkowej na tworzeniu tzw. warstwy zaporowej w pierwszym stadium procesu elektrolitycznego oraz budowie komórkowej powłoki. Teorie te opierają się na założeniu, iż w procesie anodowania bezpośrednio na powierzchni aluminium lub jego stopów tworzy się cienka warstewka o grubości 0,01 do 0,1  $\mu\text{m}$  (0,5% do 2% ogólnej grubości), zwana warstwą barierową lub zaporową [41, 54] (rys 4). W warstwie tej zachodzą zasadnicze reakcje chemiczne, prowadzące do wzrostu powłoki tlenkowej. Przylega ona ściśle do powierzchni Al, jest nieporowata i przewodzi prąd tylko w miejscach o zdefektowanej strukturze. Grubość tej warstwy zależy od składu elektrolitu, w którym jest wytwarzana i jest funkcją napięcia formowania. Następnie dochodzi do lawinowych przebiegów elektrycznych warstwy barierowej (w czasie kilku – kilkunastu sekund od rozpoczęcia formowania), w wyniku których następuje wzrost warstwy porowatej (wtórnej), której grubość może dochodzić do ponad 250  $\mu\text{m}$ , przez którą elektrolit wnika w głąb powłoki, zwiększając jej porowatość na skutek jego rozpuszczającego działania. Prawdopodobnie warstwa barierowa ulega ciągłemu

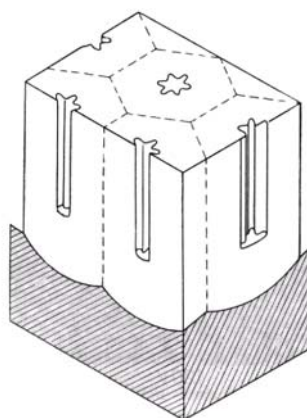
odnawianiu i przechodzeniu we wtórną. Wzrost tlenku zachodzi na dnie porów, a poprzez warstwę zaporową dyfundują jony  $Al^{3+}$  [8, 41, 54, 56].



Rys. 4. Schemat struktury porowatych warstw tlenkowych otrzymanych w procesie anodowego utleniania glinu: A – warstwa porowata, B – warstwa barierowa [56]

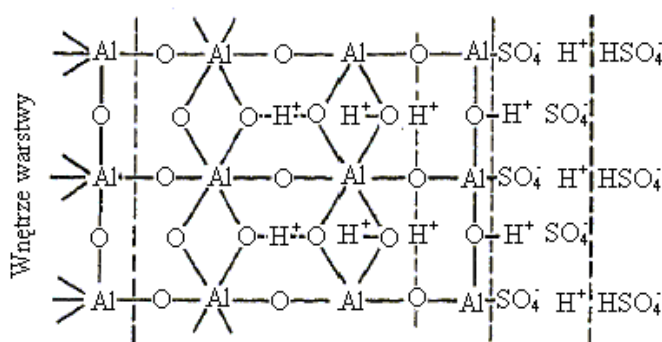
Do ważniejszych modeli wzrostu i budowy powłoki tlenkowej metodą elektrolityczną zaliczyć można: klasyczny model Kellera, Huntera i Robinsona, koloidalny model Murphy'ego i Michelsona, model Bogojawleńskiego oraz model Palibrody [41, 54, 61, 62].

Klasyczny model Kellera, Huntera i Robinsona zakłada, że część porowata powłoki tlenku glinu, składa się z równomiernie rozłożonych, sześciokątnych komórek zawierających centralnie rozmieszczone pory (rys. 5). Pory są efektem wzrostu szybkości rozpuszczania tlenku, w wyniku zwiększenia temperatury elektrolitu w pobliżu warstwy zaporowej, wywołanego przepływem prądu w miejscach przebicia warstwy zaporowej. Średnice porów i komórek są proporcjonalne do napięcia prądu anodowania [41, 54, 63].

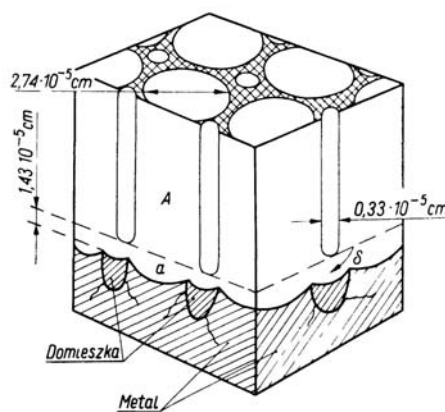


Rys. 5. Model komórkowy budowy anodowej powłoki tlenkowej zaproponowany przez Kellera, Robinsona i Huntera [41]

Koloidalny model Murphy'ego i Michelsona opiera się na założeniu, iż warstwa anodowa jest zbudowana z aglomeratów submikrokryształów bezwodnego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , otoczonych obszarami zawierającymi aniony z elektrolitu, wodę, jony  $\text{OH}^-$  i  $\text{H}^+$  w postaci złożonego układu połączonego wiązaniami wodorowymi. Warstwa barierowa tworzy się na skutek migracji w polu elektrycznym jonów  $\text{Al}^{3+}$  z metalu i ich reakcji z jonami  $\text{O}^{2-}$  lub  $\text{OH}^-$  z wytwarzaniem bezwodnego tlenku glinowego (rys. 6). Wnętrza porów są natomiast obszarami złożonymi z uwodnionego tlenku glinowego, zawierającymi wbudowaną pewną ilość anionów z roztworu elektrolitu. Obszary te mają charakter roztworu koloidalnego i cechują się wyższym przewodnictwem elektrycznym.



Rys. 6. Model Murphy'ego anodowej warstwy w obszarze wzajemnego oddziaływania tlenek - elektrolit [48]



Rys. 7. Model struktury anodowej powłoki tlenkowej na aluminium; wg Bogojawleńskiego [41]

Bogojawleński przedstawił inny model powstawania struktury anodowej powłoki tlenkowej (rys. 7). Według niego budowa tlenku aluminium wynika z faktu istnienia micel tlenkowych (o rozmiarach  $10^{-7} \div 10^{-9} \text{ m}$ ), zorientowanych względem pola elektrycznego procesu anodowania. Model ten zakłada obecność w powłoce częściowo zdehydratyzowanego szkieletu żelu uwodnionego tlenku glinu. Micele zwykłego żelu

$\text{Al}(\text{OH})_3$  mają kształt cylindryczny i powstają z tzw. mononów, które w procesie tworzenia się żelu, zlewają się w „poliony”. Bogojawleński dowodzi, iż warstwa zaporowa jest zbudowana z mononów. Monony następnie, pod wpływem pola elektrycznego, przekształcają się w cylindryczne micle-poliony. W procesie wzrostu micel zachodzi przeciwny ruch jonów  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$  i uwodnionych anionów elektrolitu wobec jonów metalu Al. Zabudowa uwodnionych anionów w strukturę szkieletu żelu powoduje jego uwodnienie i nadanie micelom ujemnego ładunku przyciągającego je powierzchni anody. W momencie przerywania procesu (przepływu prądu elektrycznego) wytworzone monony częściowo zapełniają pory [41].

E. Palibroda w swoim modelu przypisuje zjawisku generowania lawinowego przepływu elektronów znaczenie decydujące w procesie tworzenia się porowatej struktury anodowych warstw tlenkowych na glinie. Szybkość przebiegów elektrycznej warstwy barierowej wyznacza szybkość całego procesu anodowania. Model ten zakłada również jonizację atomów aluminium oraz odtwarzania warstwy barierowej na zasadzie odwracalnej reakcji tworzenia – rozpuszczania tlenku glinu [54, 61, 62].

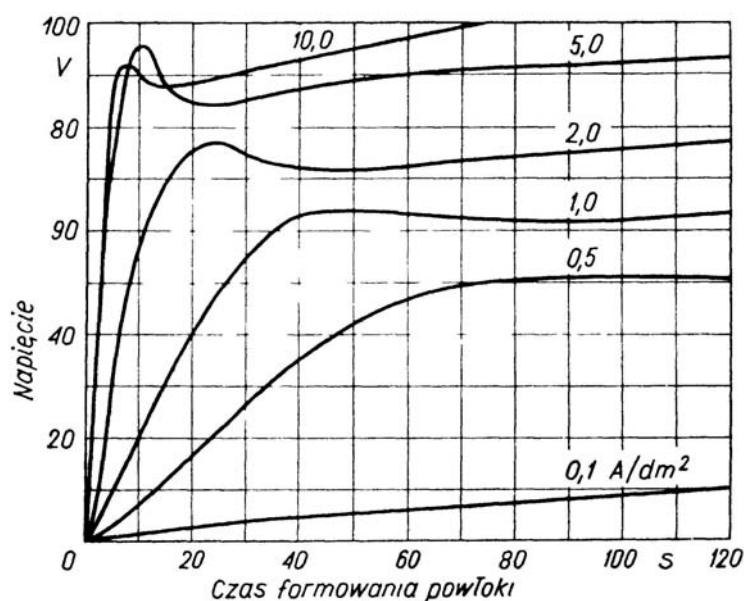
Spośród nowych ujęć problemu mechanizmu tworzenia się powłoki tlenkowej na aluminium metodą elektrolityczną na uwagę zasługują również model optyczny i model Thompsona [64, 65]. Zakładają one budowę wielowarstwową tlenku aluminium. Model optyczny zakłada istnienie nawet pięciu warstw, natomiast w modelu Thompsona występują maksymalnie trzy. Warstwy w modelu Thompsona są rozmieszczone dookoła komórek, a w modelu optycznym wzdłuż podłoża. Warstwy te różnią się składem chemicznym i fazowym poszczególnych podwarstw.

#### **2.2.2.4. Wpływ kształtu i gęstości prądu procesu elektrolitycznego na tworzenie powłoki tlenkowej**

Elektrochemiczne otrzymywanie tlenku glinu na aluminium i jego stopach może zachodzić w różnych warunkach przepływu prądu. Wyróżnić tu można [47]:

- anodowanie stałoprądowe (stała gęstość ładunku elektrycznego na powierzchni anody w czasie),
- anodowanie stałonapięciowe,
- anodowanie prądem zmiennym,
- anodowanie impulsowe,
- oraz anodowanie prądem zmiennym nałożonym na stały.

Najczęściej stosowana jest metoda stałoprądowego anodowania. Pozwala ona łatwo określić ładunek wydzielony na anodzie (a co za tym idzie w przybliżonym stopniu grubość powłoki). Metoda ta wymaga jednak stosowania zasilaczy stabilizowanych. W metodzie tej w rzeczywistości mamy do czynienia z pozornie stałą gęstością ładunku elektrycznego na anodzie, ze względu na nierównomierność narastania powłoki (stąd różnej jej oporności na powierzchni) w czasie. Zmieniając wartość gęstości prądowej można sterować porowatością i mikrotwardością tak uzyskiwanych powłok. W metodzie stałoprądowej obserwuje się charakterystyczny przebieg zmian napięcia w funkcji czasu procesu (dla elektrolitów o średniej zdolności wtórnego rozpuszczania) (rys. 8).



Rys. 8. Zmiany napięcia w czasie anodowego utleniania przy stałych gęstościach prądu w 2% roztworze kwasu szczawowego w temp. 17-18° C [41]

Napięcie wzrasta początkowo do tzw. wartości krytycznej, następnie nieco opada i po osiągnięciu minimum rośnie dalej lecz znacznie wolniej niż w pierwszym etapie. Pierwszy etap można przypisać wzrastaniu warstwy barierowej (napięcie krytyczne to napięcie, przy którym lawinowo następują przebicia elektryczne warstwy barierowej), natomiast powolne wzrastanie napięcia wiąże się ze wzrostem oporności spowodowanej narastaniem porowatej warstwy tlenkowej. Wartości napięcia krytycznego rosną ze wzrostem gęstości prądowej, maleją natomiast przy wzroście temperatury i stężenia elektrolitu [41]. Metoda stałoprądowa, dla uzyskania dużej grubości powłok, prowadzi często do pojawienia się wysokich napięć (150V), co powoduje lokalny wzrost temperatury i utratę jakości, jej jednorodności, a nawet uszkodzenie powierzchni powłoki (przez silną korozję elektrochemiczną) [8, 48]

W metodzie stałonapięciowej anodowa gęstość prądu szybko maleje, a po przejściu przez ostre minimum następuje jego powolny wzrost [41]. W tej odmianie metod elektrolitycznych zmieniając poziom napięcia można sterować właściwościami morfologicznymi tak uzyskiwanych powłok tlenkowych. Stosowanie wysokich napięć w metodzie stałonapięciowej prowadzi do powstania mikrowyładowań (iskrzenia) na granicy powłoka/elektrolit. Stosując bardzo wysokie wartości napięć można wytwarzać bardzo twarde warstwy o strukturze fazowej częściowo krystalicznej [8].

Zastosowanie metody zmiennoprądowej pozwala na wytwarzanie bardziej miękkich i elastycznych powłok, przeznaczonych na izolacje drutów i taśm. Natomiast metoda nakładania prądu zmiennego na stały (lub najpierw zmiennego a następnie stałego) pozwala uzyskać wzrost twardości (twarde powłoki tlenkowe) i odporności na korozję. Jednakże metody te wymagają dużo droższego oprzyrządowania do anodowania niż stałoprądowe. Metody zmiennoprądowe można też wykorzystać do uzyskiwania kompozytowych powłok na bazie tlenku glinu [48, 54].

Metoda impulsowego anodowania pozwala wytwarzać na ogół powłoki najlepszej jakości, w porównaniu z innymi możliwymi kształtami przebiegu prądu (tab. 7). Zaletą jest możliwość stosowania niższych napięć, lepsze odprowadzenie ciepła oraz szersza możliwość regulacji parametrów procesu przez zmiany częstotliwości i amplitudy impulsów [48]. Metoda ta jest częściej stosowana podczas katodowego osadzania metali. Stosowanie impulsów neutralnych lub anodowych ułatwia desorpcje produktów gazowych i lepszy dostęp jonów metali do pokrywanej powierzchni. W efekcie można uzyskać powłoki o zwiększonej jednorodności struktury, mniejszej porowatości i chropowatości powierzchni [46]. Również anodowanie aluminium z impulsową zmianą przebiegu prądu, jak podaje literatura i badania własne, może prowadzić do podobnych efektów [66-68].

Tabela. 7. Właściwości warstw otrzymanych przy różnych kształtach prądu w 15% wag.  $H_2SO_4$ , w temperaturze 30° C, gęstości prądu 1 A/dm<sup>2</sup> oraz czasie 30 min [47]

L.p.	Metoda	Grubość [μm]	Odporność na zużycie [s]
1	Anodowanie prądem stałym	8	445
2	Anodowanie prądem pulsowym	7,5	640
3	Anodowanie prądem zmiennym nałożonym na stały	7	370
4	Anodowanie prądem zmiennym	5,5	155



#### 2.2.2.5. Wytwarzanie powłok do celów ochronnych i dekoracyjnych

Warstwa pasywacyjna, pokrywająca aluminium, wykazuje dobrą odporność na korozję jedynie w warunkach niskiego zanieczyszczenia powietrza związkami siarki i chloru. Zwiększenie zanieczyszczenia powietrza oraz stosowanie aluminium w środowiskach nadmorskich lub w połączeniach z metalami bardziej szlachetnymi wymusza konieczność stosowania ochrony antykorozyjnej powierzchni Al [31, 45, 69].

Powłoki tlenkowe na aluminium, mające za zadanie ochronę przez korozją, wytwarza się z elektrolitów o średniej zdolności wtórnego rozpuszczania [41, 45]. Najszersze zastosowanie mają wodne roztwory kwasu siarkowego, szczawiowego oraz chromowego.

W kwasie siarkowym proces anodowania prowadzi się w temperaturach  $15 \div 22^\circ \text{C}$ , w czasie  $30 \div 60$  minut, stosując gęstości prądowe od  $0,5$  do  $2,5 \text{ A/dm}^2$ . Stężenie kwasu siarkowego może się zmieniać w granicach  $5$  do  $22\%$ . Uzyskuje się wówczas powłoki o grubości od  $5$  do  $30 \text{ }\mu\text{m}$ . Na bazie kwasu siarkowego stosuje się też elektrolity z dodatkiem do  $10\%$  kwasu octowego. Dodatek ten zmniejsza zdolność wtórnego rozpuszczania i zwiększa maksymalną temperaturę kąpieli do  $25^\circ \text{C}$ . Proces anodowego utleniania aluminium można prowadzić w wysokiej temperaturze również stosując dodatki kwasów szczawiowego lub gliceryny. Stosuje się wówczas gęstości prądu do  $1,5 \text{ A/dm}^2$ . W wyższych temperaturach (do  $35^\circ \text{C}$ ) z dodatkiem kwasu octowego otrzymuje się elastyczne powłoki stosowane do wykończeń architektury wnętrz [41, 47].

W kwasie chromowym proces anodowego oksydowania aluminium prowadzi się przy mniejszych stężeniach niż w przypadku kwasu siarkowego. W metodzie stałonapięciowej stosuje się od  $2,5\%$  (metoda Bengough-Stuarta) do  $9\%$  kwasu chromowego, stosując cykliczny wzrost napięcia. Gęstości prądowe nie powinny przekraczać  $1 \text{ A/dm}^2$ . Temperaturę kąpieli utrzymuje się w zakresie  $35 \div 40^\circ \text{C}$ . Najczęściej stosuje się ok.  $40$  minutowe formowanie powłoki. Grubość uzyskiwanych powłok jest niewielka (od  $2$  do  $10 \text{ }\mu\text{m}$ ), ale są one bardzo odporne na korozję. Zaletą metody jest to, że pozostałości kwasu chromowego w porach tlenku aluminium są mało agresywne i nie powodują korozji. Metoda ta znajduje zastosowanie w przemyśle lotniczym [31, 41, 47].

Istnieje bardzo wiele odmian anodowania w kwasie szczawiowym dla zastosowań antykorozyjnych. Przeprowadza się je w temperaturze  $20 \div 45^\circ \text{C}$  (do  $45^\circ \text{C}$  z zastosowaniem przebiegów zmiennoprądowych), stosując elektrolity o stężeniu  $3\%$  do  $10\%$  kwasu szczawiowego i szczawianu potasowego oraz gęstości prądowe od  $1$  do  $3 \text{ A/dm}^2$ . Czas

procesu jest bardzo różny, w zależności od odmiany metody i wynosi od 10 do 60 minut, natomiast grubość otrzymywanych powłok to 10 do 60  $\mu\text{m}$  [31, 41, 47].

Bardzo dobrze znaną modyfikacją anodowego otrzymywania powłok ochronnych na aluminium w kwasie szczawiowym jest metoda Ematal. Elektrolit zawiera 40 g/l szczawianu tytanowo-potasowego, 8 g/l kwasu borowego, 1g/l krystalicznego kwasu cytrynowego, 1,2 g/l kwasu szczawiowego. Elektrolit należy sporządzać dodając do wody odczynniki w ww. kolejności. Proces prowadzi się z cyklicznym wzrostem napięcia od 90 do 120 V w czasie 30 minut, uzyskując w temperaturze 55 do 65° C powłoki o grubości 12 ÷ 16  $\mu\text{m}$  [41, 47].

Niezależnie od metody anodowego uzyskiwania powłok tlenku aluminium, koniecznym warunkiem uzyskania dobrych efektów ochrony antykorozyjnej jest zastosowanie po anodowaniu procesu uszczelniania. Proces uszczelniania polega na zasklepieniu porowatej powłoki tlenkowej przez obróbkę chemiczną lub metodami fizycznymi (proces ten z uwagi na jego istotną rolę w prezentowanej pracy doktorskiej będzie szerzej opisany w rozdziale 3.5.) [41, 45].

Bardzo często powłoki ochronne spełniają również rolę dekoracyjną. By uzyskać pożądaną kolor poddaje się je barwieniu. Stosuje się barwniki organiczne i nieorganiczne. Większość powłok, za wyjątkiem uzyskiwanych w kwasie siarkowym na niektórych stopach aluminium, otrzymywanych metodami elektrolitycznymi - wykazuje w zależności od składu i temperatury elektrolitu własne zabarwienie. Z tego względu, by uzyskać dobrą jakość, barwieniu poddaje się głównie powłoki uzyskiwane w kwasie siarkowym. Przed barwieniem uaktywnia się powierzchnie w 5% kwasie azotowym o temperaturze otoczenia przez 5 do 10 minut. Po aktywacji powierzchni, powłoki płucze się w wodzie destylowanej i zdemineralizowanej, a następnie poddaje barwieniu przez zanurzenie 10÷30 minut w kąpeli barwiącej. Istnieje bardzo dużo gotowych barwników oraz procedur na sporządzanie kąpeli barwiącej (opartych głównie na solach żelaza i kobaltu). Istotne jest jednak, by zachowywać zalecany zakres pH i jej temperaturę [41, 45].

Powłoki barwione w barwnikach organicznych mogą być mało odporne na działanie atmosfery i światła słonecznego. Trwalszym rozwiązaniem jest jednoetapowe (samobarwne) wytwarzanie barwnych powłok tlenkowych. W zależności od składu chemicznego stopu aluminium można, nawet w kwasie siarkowym, uzyskać różne zabarwienie powłoki tlenkowej, np.: dodatek 0,5% chromu zapewnia zabarwienie żółte, natomiast stopy magnezowe uzyskują odcienie zabarwienia brązowego. Bardziej uniwersalne jest jednak stosowanie specjalnie wyselekcjonowanych kąpeli do

anodowania. Opierają się one głównie na zastosowaniu wieloskładnikowych elektrolitów na bazach kwasów organicznych. Wykorzystuje się tu kwasy: szczawiowy, sulfosalicylowy, maleinowy i 4-sulfoftalowy. Najbardziej znanym i pierwszym stosowanym na skale techniczną jest proces *Kalcolor* wynaleziony już w 1950 r. Proces prowadzi się w 10% kwasie sulfosalicylowym i 0,5% kwasie siarkowym w temperaturze powyżej 25° C (nawet do 77° C), stosując gęstość prądową od 1 do 10 A/dm<sup>2</sup> (najczęściej 2,6 A/dm<sup>2</sup>). Uzyskane zabarwienie zależy od składu obrabianego stopu aluminium [41, 48].

Obecnie szeroko stosuje się inną metodę dwustopniowego barwienia. Pierwszy etap polega na klasycznym anodowaniu w kwasie siarkowym. W drugim, metodą zmiennoprądową, osadza się w porach Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> się metale kolorowe, tworząc powłokę kompozytową (elektro-kompozyt). Zjawiska pochłaniania, rozpraszania i interferencji światła powodują zabarwienie powierzchni na określony kolor. Do sporządzania elektrolitów, z których następuje elektroredukcja metali, stosuje się sole niklu, miedzi kobaltu, cyny itd. [31, 45, 54].

#### **2.2.2.6. Wytwarzanie powłok do celów elektroizolacji**

Anodowe powłoki tlenkowe o zwartej budowie i bardzo małej porowatości są stosowane jako elektroizolacja. Znajdują one zastosowanie do produkcji kondensatorów, głównie elektrolitycznych. Powłoki takie wytwarza się w elektrolitach o bardzo małej zdolności wtórnego rozpuszczania. Bazują one przede wszystkim na boranach i kwasie borowym. Powłoki takie najczęściej wytwarza się na folii aluminiowej o wysokiej klasie czystości. Również elektrolity muszą cechować się dużą czystością. W tym przypadku dopuszczalne stężenie jonów chlorkowych nie powinno przekraczać 0,0002% [31, 41].

W 18% kwasie borowym z niewielkimi dodatkami boraksu w temperaturze 95÷100 °C uzyskuje się cienkie powłoki mające charakter i budowę warstwy zaporowej. Proces taki prowadzi się metoda stałoprądową, przy niskich gęstościach prądu (0,25 do 0,8 A/dm<sup>2</sup>) do czasu, aż uzyska się napięcie przekraczające ok. 20% nominalnej wartości napięcia kondensatora, w którym ma być dana powłoka zastosowana .

Proces wytwarzania warstw elektroizacyjnych prowadzi się też metodą dwustopniową. Pierwszy etap to wytworzenie powłoki w elektrolicie o średniej zdolności wtórnego rozpuszczania, np. 10% kwasie szczawiowym przez 30 minut przy 2 A/dm<sup>2</sup>. Drugi etap, podczas którego formowany tlenek narasta w porach pierwszego etapu, to

anodowanie w elektrolicie o małej zdolności do wtórnego rozpuszczania. Dwuetapowo wytwarza się również powłoki stosowane do suchych kondensatorów. Uzyskuje się wówczas wysoki wzrost wartości napięcia przebicia, a co za tym idzie - pojemności kondensatora. Powłoki takie wytwarza się w 8% kwasie siarkowym przy bardzo niskiej gęstości prądu ( $6,4 \text{ mA/dm}^2$ ), a następnie w elektrolicie kwasu borowego o stężeniu 4,5% stosując napięcia  $150 \div 750 \text{ V}$  [41].

#### **2.2.2.7. Wytwarzanie anodowych powłok twardych (APT)**

W celu poprawy odporności na ścieranie oraz twardości warstwy wierzchniej aluminium wytwarza się twarde powłoki tlenkowe (APT), tzw. metodą anodowania twardego [48]. W ciągu lat powstało wiele definicji anodowania twardego. Obecnie za anodowanie twarde uznaje się proces anodowego wytwarzania powłoki tlenkowej na aluminium i jego stopach metodą elektrolityczną, w którym powłoka tlenkowa uzyskuje mikrotwardość co najmniej  $3000 \text{ MPa}$  oraz grubość nie mniejszą niż  $25 \mu\text{m}$  [46].

Klasyczne metody anodowania twardego opierają się na wykorzystaniu niskostężonych elektrolitów o średniej zdolności wtórnego rozpuszczania i prowadzeniu procesu elektrochemicznego w obniżonych temperaturach. Wadą tych metod jest konieczność intensywnego chłodzenia i/lub mieszania elektrolitu, by zachować niską temperaturę kąpeli, ponieważ wytwarzanie twardych powłok o dużej grubości wymaga stosowania stosunkowo wysokich napięć (duży opór elektryczny powłoki), gęstości prądu i czasów procesu [33, 56]. Jako elektrolity wykorzystuje się głównie roztwory wodne kwasów szczawowego lub siarkowego. W kwasie siarkowym początkowo (od 1955 r.) uzyskiwano twarde powłoki o grubości do  $200 \mu\text{m}$  stosując  $200 - 250 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ , gęstości prądu od  $2 \div 5 \text{ A/dm}^2$  w temperaturze  $-1$  do  $3^\circ\text{C}$  oraz czasie 4 h. W latach późniejszych proces ten prowadzono w elektrolitach o stężeniu mniejszym (do 15%) i w temperaturze od  $0$  do  $5^\circ\text{C}$  metodą *MHC*. Metoda ta wymaga intensywnego i równomiernego mieszania elektrolitu, stosując przepuszczanie przez niego  $\text{CO}_2$  lub dodatki „suchego lodu” [41, 46, 47]. Przykładowo Csokan [53] uzyskiwał twarde (do  $6,2 \text{ GPa}$ ) powłoki tlenkowe w kwasie siarkowym o stężeniu jedynie 1% w temperaturze  $-1$  do  $1^\circ\text{C}$ .

W kwasie szczawowym proces anodowania twardego skutecznie prowadzono przy jego stężeniu od 3 do 5% i gęstości prądu  $2 \div 5 \text{ A/dm}^2$ . Temperatura elektrolitu powinna wówczas wynosić  $0$  do  $5^\circ\text{C}$ . Uzyskuje się wówczas twarde i żółte powłoki o grubości do  $60 \mu\text{m}$  [41].

Inną często stosowaną w przemyśle metodą była metoda *Hardes*. Proces prowadzono w elektrolitach silnie oziębionych i przy bardzo szybkim przepływie cieczy lub ruchu wyrobu (względem siebie). Metoda ta wymagała stosowania nakładania prądu stałego na zmienny lub najpierw prądu zmiennego, a później obydwu rodzajów jego przebiegu. Stosunek napięć zmiennego do stałego dobierano w zależności od rodzaju obrabianego stopu. Anodowanie prowadzono w 6% kwasie szczawiowym (choć stosowano i siarkowy, lub dwustopniowo: najpierw szczawiowy, a potem siarkowy) w temperaturze ok. 4° C. Grubość tak uzyskanych małoporowatych powłok dochodzi do 100 μm [35, 41, 47].

Dla uzyskania dobrych efektów twardego anodowania stopów aluminium z dużą zawartością miedzi stosowano mieszaniny różnych elektrolitów. Przykładem jest metoda Wiesnera i Marsa, którzy do kwasu siarkowego o stężeniu 385 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dodawali 11 ÷ 15 g/l kwasu szczawiowego. Inną procedurą, stosowaną w przemyśle, była metoda *Sandford*. Aby zmniejszyć wrażliwość elektrolitu na jony miedzi, stosowano tu do 6% dodatku ekstraktu z węgla brunatnego lub torfu (kwasu melitowego) oraz do 7% metanolu – by nie dopuścić do zamarzania elektrolitu. Proces bowiem prowadzono 5÷7% kwasie siarkowym o temperaturze -12,2 do -9,4° C przy gęstości prądowej 2 A/dm<sup>2</sup>. Stopy aluminium z miedzią anodowano z powodzeniem także stosując nałożenie prądu zmiennego na stały w stosunku 4:1 [41, 47].

Stosowano również dwuetapowe anodowanie twarde z wykorzystaniem kwasu chromowego w pierwszym z nich. Procedura była stałonapięciowa i wymagała podobnie jak w powłokach do zastosowań ochronnych, techniki zmiany poziomów zadawanego napięcia w czasie [47].

Nowoczesne technologie anodowania twardego opierają się min. na zastosowaniu elektrolitów na bazie kwasów szczawiowego i siarkowego z dodatkami kwasów organicznych, np.: ftalowego, adypinowego, bursztynowego. Dodatki organiczne zapobiegają nadmiernemu rozpuszczaniu tworzonego tlenku glinu przez elektrolit bazowy. Proces anodowania można prowadzić w temperaturach pokojowych (do 35° C) , bez konieczności intensywnego chłodzenia elektrolitu, co obniża ogólne koszty. Wydzielające się ciepło Joule’a można wykorzystać do sterowania procesem. W celu uzyskania przydatnych tribologicznie powłok (powyżej 30 μm), stosując metodę stałoprądową i gęstości prądu w zakresie 2 do 4 A/dm<sup>2</sup> konieczne jest stosowanie dość wysokich napięć 100 ÷ 150 V [33, 56, 70].

By uzyskać wzrost twardości tlenku glinu, otrzymywanego elektrolitycznie, konieczne jest wytworzenie zwartej warstwy tlenkowej, lecz takie warstwy są zwykle zbyt

małej grubości (najlepszym przykładem jest warstwa barierowa). Ostatnie odkrycia badaczy wskazują na nową i szeroko rozwijającą się metodę elektrolityczno-plazmowego utleniania aluminium PEO (PEO – plasma electrolytic oxydation, jej inne nazwy to: ASD - anodic spark deposition, MOD - micro-arc discharge oxidizing, MAO - micro-arc oxidation) pozwalająca na uzyskanie bardzo twardych powłok tlenkowych (od 15000 do 25000 MPa) na aluminium. Metoda ta polega na używaniu alkaicznych elektrolitów i wytworzeniu na granicy aluminium/elektrolit wyładowań łukowych oraz plazmy, stosując napięcia rzędu 300 do 1000 V (typowo do 600 V). Dochodzi wówczas do wytworzenia dwóch warstw. Zewnętrzna warstwa jest krucha, natomiast wewnętrzna jest funkcjonalną twardą warstwą tlenkową o doskonałej adhezji do podłoża aluminiowego. W wyniku tak prowadzonego procesu anodowania dochodzi do wytworzenia - oprócz amorficznej fazy - również krystalitów tlenku aluminium  $\gamma$ -,  $\delta$ - i  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Grubość powłok uzyskiwanych metodami PEO dochodzi do 500  $\mu$ m. Jako elektrolity stosuje się tu głównie niskostężony KOH (1 do 2 g/l) oraz krzemian sodowy (2 do 10 g/l). Powłoki można wytwarzać metodą stałoprądową, zmiennoprądową lub impulsową (bipolarną i unipolarną) [48, 55, 71-80]. Uzyskane metodami PAO warstwy odznaczają się ponadto bardzo dobrą odpornością na zużycie w zastosowaniach tribologicznych oraz zapewniają skuteczną ochronę antykorozyjną [75, 81].

Anodowe powłoki twarde znajdują zastosowanie przede wszystkim w tribologicznych węzłach ślizgowych maszyn roboczych (smarowanych i niesmarowanych), takich jak: sprężarki bezsmarowe, siłowniki pneumatyczne, głównie jako cylindry. Mają one również szerokie zastosowania do pokrywania sprzętu militarnego ze stopów aluminium [35, 82].

### 2.2.3. Metody wykorzystujące obróbkę cieplną

#### 2.2.3.1. Metody cieplno-chemiczne

Metody cieplno-chemiczne są wykorzystywane głównie do wytwarzania bardzo twardych i krystalicznych powłok tlenku aluminium. Powłoki te charakteryzują się jednak bardzo małą grubością (poniżej 1  $\mu\text{m}$ ) i są otrzymywane najczęściej w bardzo wysokich - jak na aluminium – temperaturach, co częstokroć uniemożliwia wytwarzanie ich bezpośrednio na aluminium.

Metody cieplno-chemiczne obróbki, bądź wytwarzania technologicznych warstw powierzchniowych opierają się na oddziaływaniu ciepła i ośrodka chemicznie aktywnego na tworzywo. Celem tego oddziaływania jest uzyskanie zmian struktury i składu chemicznego warstwy powierzchniowej poprzez nasycenie go żądanym pierwiastkiem (lub pierwiastkami) lub zestalenie (utwardzenie) obrabianego tworzywa powłokowego przez reakcje sieciowania chemicznego [83].

Obróbka cieplna aluminium powoduje przyspieszony wzrost warstwy pasywacyjnej. Typowe wyżarzanie aluminium pozwala uzyskać jedynie bardzo cienkie powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (do 0,2  $\mu\text{m}$ ) [84]. Zastosowanie nowoczesnych metod termicznego utleniania w komorach ultrawysokiej próżni UHV (komorach, gdzie ciśnienie początkowe  $<2.5 \cdot 10^{-8}$  Pa) pozwala na wytwarzanie dobrych jakościowo krystalicznych powłok ( $\eta$ -,  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na aluminium o grubości do 30 nm, o strukturze fazowej zależnej od temperatury procesu [14, 18]. Metoda ta ma również zastosowanie do uzyskiwania bardzo twardych i odpornych na korozję powłok  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na stopach Ni-27Cr-9Al (at.%) w 1373 K, stosowanych w turbinach gazowych [85, 86].

Natomiast techniki plazmowego utleniania pozwalają na polepszenie i kontrolę włączania tlenu wewnątrz WW aluminium i jego stopów. Obróbkę przeprowadza się wewnątrz kwarcowego reaktora w strumieniu plazmy emitowanej z częstotliwością 2.45 GHz w pierwiastkowym tlenie. Dzięki tej metodzie istnieje możliwość modyfikacji struktury, chemicznego składu i fizycznych własności, a także uzyskiwania krystalicznych odmian  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o grubości do 400 nm w niskich temperaturach (400°C) [9].

Jeżeli procesy dyfuzyjne, wykorzystywane w metodach cieplno-chemicznego otrzymywania WW, przebiegają z udziałem reakcji chemicznej, a ośrodkiem chemicznie aktywnym są gazy, to metody takie określa się jako CVD (Chemical

Vapour Deposition). Metodami CVD wytwarza się powłoki tlenku aluminium głównie na narzędziach skrawających (np.: węglkach spiekanych) lub częściach maszyn narażonych na erozję. Uzyskuje się cienkie i bardzo twarde warstwy, o twardości nawet do 4000 HV [87]. Przyczyną tak znacznej twardości jest wytwarzanie metodami CVD krystalicznych odmian tlenku aluminium  $\alpha$ -,  $\kappa$ -,  $\theta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9, 49, 88]. Powłoki osadza się głównie na podłożach metali ciężkich. Proces prowadzi się w wysokich temperaturach, wynoszących w przybliżeniu 1000° C, z zastosowaniem różnych gazowych mikstur: Ar,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ , stosując ciśnienia 10 - 100 kPa. Ze względu na wysoką temperaturę klasyczne metody CVD nie nadają się do obróbki aluminium. W temperaturach niższych - poniżej 500° C - uzyskuje się na natomiast powłoki amorficzne [89].

Przeprowadzenie osadzania metodami CVD wspomaganych plazmowo (PACVD - Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition, PECVD - Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), czyli z zastosowaniem wyładowania jarzeniowego, następującego wskutek przepływu prądu, umożliwia osadzanie krystalicznych powłok tlenku aluminium, o bardzo dobrej odporności na zużycie tribologiczne, w temperaturach 450-650° C i ciśnieniach rzędu 100 ÷ 1000 Pa [89, 90]. Również stosując metaloorganiczne aktywatory  $\text{Al}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_3$ , w atmosferze argonu lub powietrza, w metodzie MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition) już w temperaturze poniżej 500° C uzyskuje się amorficzne gęste i nieporowate powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Uzyskanie krystalicznej fazy  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wymaga w tym przypadku zastosowania dodatkowej obróbki termicznej w temperaturach powyżej 850° C [51, 84, 91].

Do metod cieplno-chemicznych można zaliczyć również ultradźwiękowe rozpylanie pirolityczne USP (Ultrasonic Spray Pyrolysis). Metoda ta wykorzystywana jest szeroko do wytwarzania proszków (o średnicy większej niż 0,5  $\mu\text{m}$ ) takich ceramiek jak  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{BaTiO}_3$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Metoda UPS polega na ultradźwiękowej generacji mikrokropelek z roztworu prekursora, częściowego odparowania kropelek, reakcji utleniania i formowania fazy stałej w wysokich temperaturach (rozkładu termicznego) [92-94]. Metoda ta umożliwia również wytwarzanie amorficznych powłok tlenku glinu na podłożach o temperaturze 240 ÷ 440° C, z wodnych lub metanolowych roztworów acetyloacetanu aluminium. Tak otrzymane warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mają zastosowanie w optyce, wykazując np.: fioletowo-niebieską fotoluminescencję pod wpływem wzbudzenia promieniowaniem elektromagnetycznym o długości fali 281 oraz 371 nm [95].



### 2.2.3.2. Metody cieplno-fizyczne

Metody fizyczne wytwarzania technologicznych warstw powierzchniowych opierają się na wiązaniu adhezyjnym (w mniejszym stopniu dyfuzyjnym) wytwarzanej powłoki z podłożem, z wykorzystaniem zjawisk fizycznych. Procesy te przebiegają najczęściej pod ciśnieniem atmosferycznym lub przy obniżonym ciśnieniu, w większości z udziałem jonów lub pierwiastków metali i niemetalu [83, 87]. Do metod fizycznych zalicza się m.in.: zestalanie fizyczne, napyłanie, naparowywanie oraz ich odmiany (np.: magnetronowe, impulsowo-plazmowe, jonowe, laserowe itd.). Metody oparte na osadzaniu par jonów lub pierwiastków metali określa się ogólnie jako PVD (Physical Vapour Deposition). Istnieje kilkadziesiąt odmian i modyfikacji metod PVD [83, 87].

Metodą rozpylania magnetronowego (Magnetron Sputtering – MS), zaliczaną do metod PAPVD (Plasma Asisted Physical Vapour Deposition), można uzyskiwać grube (do 40  $\mu\text{m}$ ) amorficzne powłoki tlenku aluminium na różnych podłożach: metalicznych, ceramicznych i polimerowych. Metoda ta polega na wybijaniu z materiału napyłającego (tzw. tarczy) jonami wysokoenergetycznymi, jonizacji wybitych atomów w obszarze plazmy wytworzonej metodą wyładowania jarzeniowego w poprzecznym polu elektrycznym i magnetycznym (także ewentualnej reakcji z jonami i atomami gazu reaktywnego) oraz implantacji tak uzyskanych jonów na podłożu [87, 96-98]. W celu uzyskania  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jako tarcze najczęściej stosuje się wysokiej czystości chłodzonego wodą podłoże aluminiowe, które bombardowane jonami Ar emituje atomy Al. Podczas osadzania, cząsteczki rozpylonego aluminium w wyniku reakcji chemicznej z przepływającym w komorze tlenem, krystalizują z plazmy w postaci tlenku glinu. Właściwości fizyczno-chemiczne uzyskiwanego  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , takie jak gęstość, grubość, chropowatość powierzchni, wartość naprężeń wewnętrznych czy stosunek Al/O, silnie zależą od ciśnienia rozpylającego Ar, wartości przyłożonych napięć do tarczy i podłoża. Poziom defektów struktury oraz składu chemicznego można regulować za pomocą zmiany częstotliwości rozpylania magnetronowego [96-101]. Odmianą metod PAPVD, umożliwiającą osadzanie powłok tlenku aluminium, jest również osadzanie próżniowe wspomagane jarzeniowo (Vacuum Arc Deposition) [102].

Powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymuje się również w układzie, w którym plazmę dostarcza katoda aluminiowa działająca łukiem prądowym w próżni FCVA (Filtered Cathodic Vacuum Arc) (bazowe ciśnienie układu wynosi  $5 \cdot 10^{-4}$  Pa). Jako reagent stosuje się tlen dostarczany przy ciśnieniu  $10^4 \div 10^6$  Pa. Do układu wprowadza się również argon w celu

stabilizacji plazmy. Warstwy uzyskiwane metodą FCVA odznaczają się stechiometrycznym stosunkiem Al/O, dobrą adhezją do podłoża, niskim współczynnikiem tarcia w współpracy ślizgowej ze stalową kulą pokrytą węglem o strukturze zbliżonej do diamentu ( $n = 0,2 \pm 0,08$ ) oraz wysoką mikrotwardością (ok. 8000 MPa) zależną od zadanego ciśnienia tlenu [103,104]. W zależności od temperatury procesu można uzyskać powłoki tlenku aluminium amorficzne (poniżej 600° C) bądź krystaliczne (powyżej 720°C) [105]. Powłoki amorficzne uzyskiwane metodą PCVA charakteryzują się małą chropowatością powierzchni ( $R_q = 1$  nm wg badań mikroskopią AFM) oraz bardzo dobrymi właściwościami optycznymi (współczynnik wygaszania rzędu  $10^{-4}$  dla 550 nm). Powłoki krystaliczne wykazują kilkukrotny wzrost chropowatości powierzchni oraz wiele defektów struktury [106, 107].

Amorficzne warstwy  $Al_2O_3$  można uzyskiwać również przez odparowanie proszków tlenku aluminium, stosując aktywowanie elektronowe (aktywowane odparowanie reaktywne – *Activated Reactive Evaporation*). Osadzanie wykonuje się w komorach UHV (układzie próżniowym) przy ciśnieniu niższym niż  $1 \cdot 10^{-5}$  Pa. Wadą tej metody jest konieczność stosowania wysokich temperatur w strefie grzania w celu stopienia i odparowania krystalicznego  $Al_2O_3$ , co niesie ze sobą możliwość zanieczyszczenia powstających powłok materiałami tygla, w którym umieszcza się proszki tlenku glinu [108].

#### **2.2.3.3. Obróbka laserowa powłok $Al_2O_3$ na aluminium**

Obróbka laserowa polega na dostarczaniu dużych ilości energii poprzez skupioną wiązkę strumienia promieniowania świetlnego o średnicy do kilku milimetrów, emitowanego - w sposób ciągły lub w postaci bardzo krótkich impulsów - do powierzchni obrabianego materiału, celem jego nagrzania, przetopienia, odparowania bądź/i wytworzenia fali uderzeniowej [83, 87]. Metody nagrzewania i przetapiania wykorzystują lasery ciągłego działania. Natomiast odparowanie (ablacja) oraz jego modyfikacje związane z obróbką detonacyjną bazują na laserach impulsowych [109]. Metody wykorzystujące obróbkę laserową w zależności od mechanizmu tworzenia powłoki mogą być zaliczane do fizycznych lub chemicznych metod wytwarzania warstw powierzchniowych (lasery są źródłem ciepła w tych metodach).

Aluminium i jego stopy są poddawane obróbce laserowej, głównie w celu umocnienia WW, wykonywania przelotowych lub wgłębnych otworów, nacięć oraz

bardzo cienkich kanałów izolujących [110-113]. Metodami obróbki laserowej (topienia i stopowania) można także zmieniać strukturę WW aluminium, zapewniając jej większą jednorodność – co nie powoduje bezpośrednio wytworzenia powłoki tlenkowej, ale sprzyja lepszej ochronie antykorozyjnej poprzez wytwarzanie na tak obrabianych powierzchniach stopów aluminium warstwy pasywacyjnej o mniejszej ilości defektów [114, 115]. Jedną z metod do tego prowadzących jest nadtapianie laserowe w niskiej temperaturze (w ciekłym azocie). Metoda ta zapewnia szczelność powłoki tlenkowej (a w efekcie znaczny wzrost odporności na korozję), umocnienie i wzrost odporności na ścieranie [114].

Przetapianie laserowe już istniejących powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorficznych lub faz przejściowych ( $\eta$ -,  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wykonanych innymi metodami, pozwala na uzyskanie wzrostu udziału lub pojawienia się najbardziej metastabilnej i twardej fazy  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bez negatywnych efektów, w postaci pęknięć lub obniżenia adhezji do podłoża [116]. Dodatkową zaletą jest możliwość uzyskiwania bardzo grubych (kilkaset mikrometrów), w porównaniu z metodami PVD i CVD, warstw zawierających twarde fazy tlenku aluminium.

Techniką laserowego platerowania można wytwarzać również krystaliczne ( $\alpha$ - i  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) powłoki tlenku glinu bezpośrednio na podłożu aluminiowym. Wykorzystuje się tu reakcję chemiczną podłoża aluminiowego z proszkami  $\text{CuO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}$  w atmosferze argonu. Temperatura strefy działania lasera dochodzi lokalnie do  $900^\circ\text{C}$ , natomiast podłoże aluminium jest silnie chłodzone. Zaletą tej metody jest również uzyskiwanie bardzo grubych i dobrze przylegających do podłoża powłok tlenkowych (do  $100\ \mu\text{m}$ ) [117, 118].

Technika laserowej ablacji polega na odparowaniu materiału osadzanego, częściowej jonizacji powstałego obłoku, jego przeniesieniu i osadzeniu na podłożu, na którym nakłada się powłokę. Metodą tą można uzyskać bardzo precyzyjnie powłoki tlenkowe na podłożu aluminiowym [110, 119, 120]. Do laserowej ablacji zalicza się również osadzanie laserem impulsowym w próżni PLD (Pulsed Laser Deposition). W metodzie PLD stosuje się głównie lasery ekscymerowe (inne metody wykorzystują głównie lasery  $\text{CO}_2$ ), w których ośrodkiem czynnym są gazy łączące się pod wpływem wzbudzenia w nietrwałe związki chemiczne, o krótkim czasie życia - ekscymery np.  $\text{XeCl}$ ,  $\text{KrF}$ . W trakcie zaniku związki te emitują promieniowanie o długościach 10 - 300 ns. Metoda ta umożliwia osadzanie krystalicznych faz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na różne podłoża o dużej jednorodności struktury i morfologii powierzchni [120-122].

Lokalne modyfikacje powierzchni metali i ceramik w celu depozycji organicznych lub metalicznych cienkich warstw stanowią technikę rozwoju systemów mechaniczno-elektronicznych. Modyfikacje takie można uzyskać również na warstwach tlenku aluminium technikami laserowymi, za pomocą których zwiększa się rozwinięcie powierzchni oraz tworzy dowolne wzory i sieci kanałów, zapewniających lepszą adsorpcję powłoki tlenkowej. Laserami o bardzo krótkich czasach impulsu fs (femtosecond laser) można natomiast uzyskiwać przezroczyste warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mogące mieć zastosowanie w optyce [119, 123, 124].

## 2.3. Właściwości fizyko-chemiczne anodowej powłoki tlenkowej na aluminium

### 2.3.1. Odmiany polimorficzne $Al_2O_3$

Tlenek aluminium jest drugim, po krzemionkach, składnikiem skorupy ziemskiej. Z pośród możliwych związków glinu z tlenem tylko  $Al_2O_3$  jest trwałym i występującym związkiem w przyrodzie. W naturze występuje w bardzo wielu minerałach (tab. 8) w postaci skaleni, krystalicznych wodorotlenków oraz kamieni szlachetnych i monokryształów (szafir, rubin) określanych mianem korundu [25, 125, 126].

Tabela. 8. Minerały zawierające tlenek glinowy lub glin [125]

Nazwa mineralu	Podstawowy skład chemiczny	Zawartość $Al_2O_3$ [%]
Korund naturalny	$Al_2O_3$	99,9
Diaspor	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	85,0
Spinel	$Al_2O_3 \cdot MgO$	71,0
Gibsyt	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	65,4
Sylimanit	$Al_2O_3 \cdot SiO_2$	63,2
Kaolinit	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	39,5
Ałunit	$K_2SO_4 \cdot Al_2SO_4 \cdot 4Al(OH)_3$	37,0
Anortyt	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$	36,7
Nefelin	$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	33,2
Muskowit	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	28,5
Kriolit	$Na_2AlF_6$	24,3
Leucyt	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	23,5
Ortoklaz	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	18,4
Beryl	$3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	14,0

Istnieje ponad 15 naturalnych lub sztucznych (nie występujących w stanie wolnym w przyrodzie) odmian polimorficznych tlenku aluminium. Najbardziej stabilną termodynamicznie jest odmiana krystalograficzna  $\alpha$  -  $Al_2O_3$ , czyli korundu. Korund jest kryształem jonowym o periodycznym układzie anionów i kationów, o największej gęstości upakowania, z tego względu odznacza się wysoką temperaturą topnienia ( $2051^\circ C$ ) i dużą odpornością chemiczną. Korund jest również drugim pod względem twardości (9 w skali Mohsa) po diamentie minerałem w przyrodzie, o gęstości ok.  $4 \text{ g/cm}^3$ . Krystalizuje

w strukturze hpc sieci tlenowej (A3) w układzie trygonalnym. Charakterystyczną cechą fazy  $\alpha$  -  $\text{AlO}_3$  jest ułożenie jonów aluminium jedynie w węzłach o koordynacji oktaedrycznej, natomiast wszystkie pozostałe krystaliczne odmiany tlenku aluminium posiadają także jony Al w węzłach o koordynacji tetraedrycznej. Monokryształy korundu, występujące w naturze, są zabarwione najczęściej na czerwono (rubiny) w wyniku domieszek  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Korund naturalny, posiadający inne barwy (niebieski, zielony, żółty), nazywany jest szafirem, a kolor swój zawdzięcza śladowym ilościom w swej strukturze jonów V, Mo, Fe, Ni lub Ti. Korund jest cennym materiałem technicznym, wykorzystywanym szeroko w katalizie chemicznej, jako ścierniwo, izolacja termiczna oraz w optyce i elektronice (lasery). Wytwarzany jest sztucznie najczęściej poprzez odwodnienie w wyniku obróbki cieplnej wodorotlenków glinowych (kalcynowanie) oraz przez krystalizację z fazy ciekłej (elektrokorund) [88, 125].

Krystaliczne wodorotlenki glinowe (stanowiące substraty do uzyskania technicznego korundu i jego odmian krystalicznych o mniejszej stabilności termodynamicznej) odznaczają się różnym stopniem uwodnienia, układem krystalograficznym i kolejnością ułożenia warstw tlenowych. Tadeusz Gibas [125] przedstawia podział wodorotlenków glinowych ze względu na ich budowę, który daje początek szeregom przemian dehydratyzacyjnych wodorotlenków do korundu:

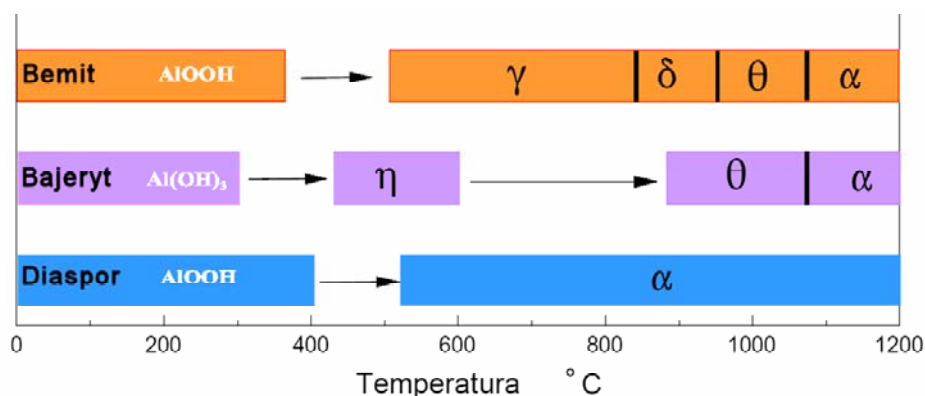
- szereg  $\alpha$ , o dwuwarstwowym ułożeniu atomów w kryształach ABAB, należy do niego diaspor ( $\alpha\text{-AlOOH}$ );
- szereg  $\gamma$ , o trójwarstwowym ułożeniu atomów w kryształach ABC, np.: bajeryt, bemit ( $\gamma\text{-AlOOH}$ );
- szereg  $\beta$ , o czterowarstwowym ułożeniu atomów w kryształach ABCD, należy do niego gibsyty (hydrargilit), nordstrandit (posiada układ ABC lecz dalsze jego przemiany przebiegają zgodnie z szeregiem  $\beta$ ).

Z pośród krystalicznych wodorotlenków glinowych w przyrodzie występują naturalnie: gibsyty, bemity i diaspor. Natomiast bajeryt jest otrzymywany wyłącznie sztucznie [25]. Wybrane właściwości ww. wodorotlenków przedstawia tab. 9.

Tabela. 9. Odmiany uwodnionego tlenku glinu [88,125]

Nazwa	Diaspor	Bajeryt	Bemit	Nordstrandit	Gibsyty (hydrargilit)
Współczesna nomenklatura	$\alpha\text{-AlOOH}$	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	$\gamma\text{-AlOOH}$	$\text{Al(OH)}_3$	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$
Układ strukturalny	rombowy	heksagonalny	rombowy	jednoskośny	jednoskośny + trójskośny
Gęstość [ $\text{g/cm}^3$ ]	3,3÷3,5	2,4÷2,5	3,02÷3,06	-	3÷3,5
Twardość wg Mohsa	6,5÷7	-	3,5÷4	-	3÷3,5

W wyniku obróbki cieplnej wodorotlenków glinowych dochodzi do uwolnienia wody z ich struktury i powstania  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , przy czym - w zależności od warunków przemiany oraz od rodzaju wyjściowego minerału - można otrzymać krystaliczny korund  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (w pełni wykrystalizowany powyżej  $1200^\circ\text{C}$ ) lub (najczęściej) tzw. fazy przejściowe tlenku glinu (rys. 9) [40, 125, 127].

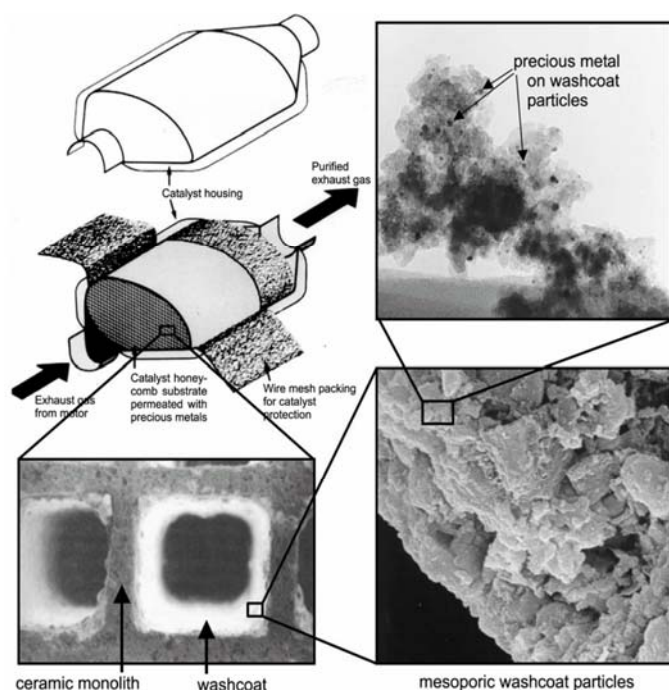


Rys. 9. Schemat przemian fazowych wybranych wodorotlenków glinu do korundu w funkcji temperatury [88]

Fazy przejściowe  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dzieli się na niskotemperaturowe fazy typu  $\gamma$  uzyskiwane do  $600^\circ\text{C}$  i wysokotemperaturowe fazy typu  $\delta$ . Do odmian niskotemperaturowych zalicza się m.in. fazy:  $\eta$ -,  $\rho$ -,  $\gamma$ - oraz  $\chi$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Natomiast odmiany wysokotemperaturowe to  $\kappa$ -,  $\delta$ -,  $\kappa$ - oraz  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [25, 88, 125]. Struktury przyjmowane przez fazy przejściowe zależą od warunków obróbki cieplno-chemicznej. Przykładowo fazy  $\gamma$ - i  $\delta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  posiadają kubiczną strukturę zdefektowanego spinelu,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  odznacza się strukturą monoklinową,

natomiast  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  krystalizuje w strukturze zbliżonej do hpc podobnie jak  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , przy czym w  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  jony Al obsadzają w 25% węzły o koordynacji tetraedrycznej. Wyróżnia się poza tym odmianę  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , która nie jest czystą fazą tlenku glinu, a odmianą zawierającą jony alkalicznych metali. Fazy  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  charakteryzują się budową krystalograficzną w heksagonalnym układzie strukturalnym niezależnie od modyfikacji, z której powstały. Poza modyfikacją sodową określa się je wzorami chemicznymi  $\text{R}_2\text{O} \times 11 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\text{R}_2\text{O} \times 6 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  [57, 125].

Korund i fazy przejściowe mają bardzo duże znaczenie w chemii ze względu na bardzo dużą powierzchnię rozwinięcia (50 do 300  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Stosowane są z tego względu powszechnie w katalizie, np.: jako podkład w reaktorach do odsiarczania ropy naftowej (HDS), czy w katalizatorach samochodowych (rys.10) [88, 128].



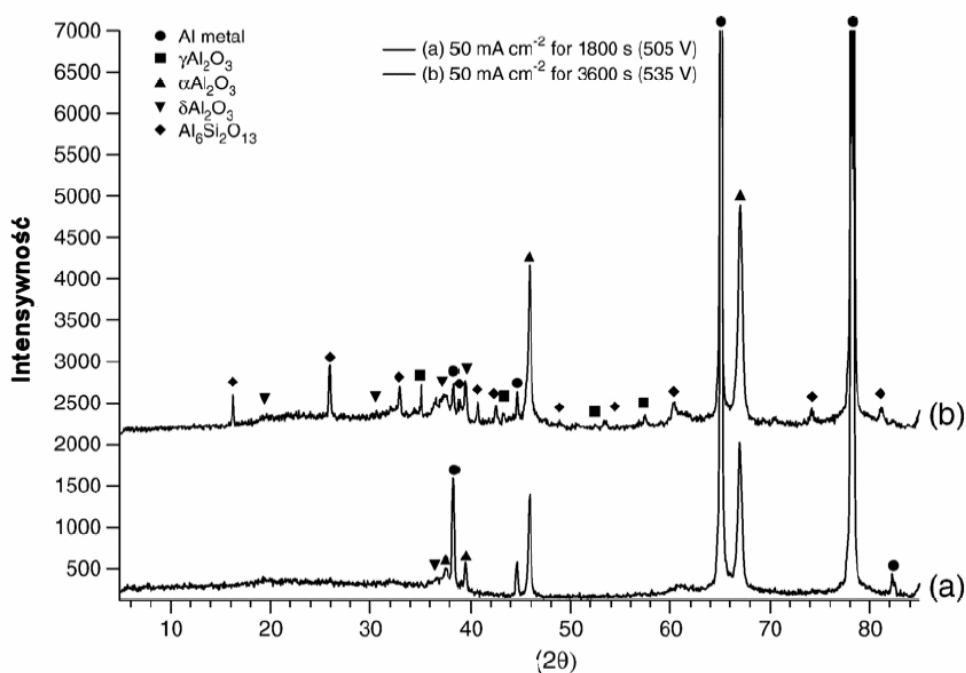
Rys. 10. Schemat budowy katalizatora samochodowego z podkładem w postaci  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [88]

Krystaliczne odmiany  $\text{Al}_2\text{O}_3$  można uzyskiwać również innymi metodami niż kalcynowanie minerałów wodorotlenku glinowego [129]. Wykorzystuje się też nowoczesne metody obróbki cieplno-chemicznej PVD, CVD oraz ich odmiany np.: wspomagane plazmowo lub laserowo oraz rozpylanie magnetronowe i pirolityczne. (patrz rozdział 2.2.3). Metody te pozwalają ponadto uzyskiwać krystaliczne fazy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na podłożu różnych materiałów (ceramicznych i metalowych) o zwartej budowie i dobrej adhezji do podłoża. Przykładowo odmianę polimorficzną  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  uzyskuje się metodami CVD w temperaturach ponad 1000° C w gazowych układach Al-Cl-H-O-N.



Wspomagane plazmowo metody CVD i PVD pozwalają uzyskać  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  w o wiele niższych temperaturach:  $450 \div 700^\circ \text{C}$ , natomiast odmiana  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powstaje poprzez rozpylanie magnetronowe już na podłożu o temperaturze  $290^\circ \text{C}$  [90].

Metody CVD i PVD pozwalają również na uzyskanie amorficznej fazy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Fazę tę otrzymuje się tymi metodami zasadniczo w temperaturze poniżej  $300^\circ \text{C}$ , choć towarzyszy również odmianą krystalicznym tlenku glinu otrzymywanym w wyższych temperaturach. Bezpostaciową odmianą  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest również powstająca naturalnie warstwa pasywacyjna na aluminium oraz powłoki ochronne, wytwarzane poprzez anodowe utlenianie czy anodowanie twarde [41]. Jednakże w zależności od warunków wytwarzania powłok tlenkowych metodami elektrolitycznymi istnieje możliwość równoczesnego z fazą amorficzną powstawania niewielkich ilości odmiany krystalicznej  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Rys. 11. Dyfraktogram X-ray odmian polimorficznych tlenku glinu uzyskiwanych metodą PAO na podłożu aluminium [79]

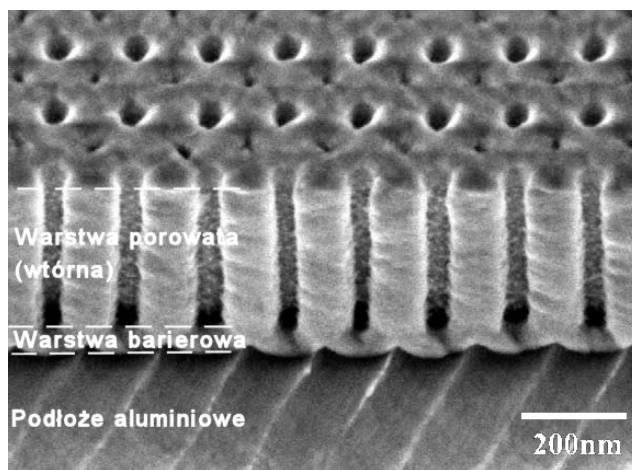
Zawartości fazy krystalicznej w anodowych powłokach tlenkowych sprzyja wzrost napięcia formowania oraz zmniejszenie stężenia elektrolitu. Nowoczesne metody elektrolityczno-plazmowego oxydowania PAO pozwalają przy napięciach powyżej 500 V otrzymać w elektrolitach alkaicznych nie tylko krystaliczną odmianę  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ale również i najbardziej stabilną czyli  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (patrz rozdział 2.2.2.7), rys. 11. Faza bezpostaciowa może również zawierać pewne ilości uwodnionego tlenku glinu – głównie bemitu

i hydrargilitu. Zawartość wodorotlenków glinu zależy głównie od temperatury i czasu trwania procesu anodowania. Wraz z sorpcją wody dochodzi podczas anodowania również do wbudowywania jonów elektrolitu w strukturę anodowej powłoki [41].

Amorficzną postacią tlenku glinu jest również żel wodorotlenku glinowego, będący nietrwałą wysokouwodnioną odmianą wodorotlenku glinu, powstającą przy szybkim wydzielaniu się wodorotlenku z roztworów glinianów sodowych. Dehydratacja żelu wodorotlenku glinu prowadzi do utworzenia hydrargilitu [25].

### 2.3.2. Struktura i morfologia anodowych powłok tlenkowych

Powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymywane na aluminium i jego stopach metodami elektrochemicznymi charakteryzują się dwuwarstwową strukturą. Zbudowane są bowiem ze zwartej nieporowatej i przylegającej do podłoża warstwy barierowej o niewielkiej grubości (typowo ok. 10 do 100 nm) oraz z warstwy porowatej, wzrastającej ponad warstwę barierową, o strukturze kolumnowej i grubości do kilkuset mikrometrów, zależnej od warunków wytwarzania (mechanizm wzrostu opisano w punktach 2.2.2.2 oraz 2.2.2.3) (rys. 12) [41, 130, 131, 132]. Kolumnowa – włóknista struktura powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest charakterystyczna dla powłok amorficznych [41].

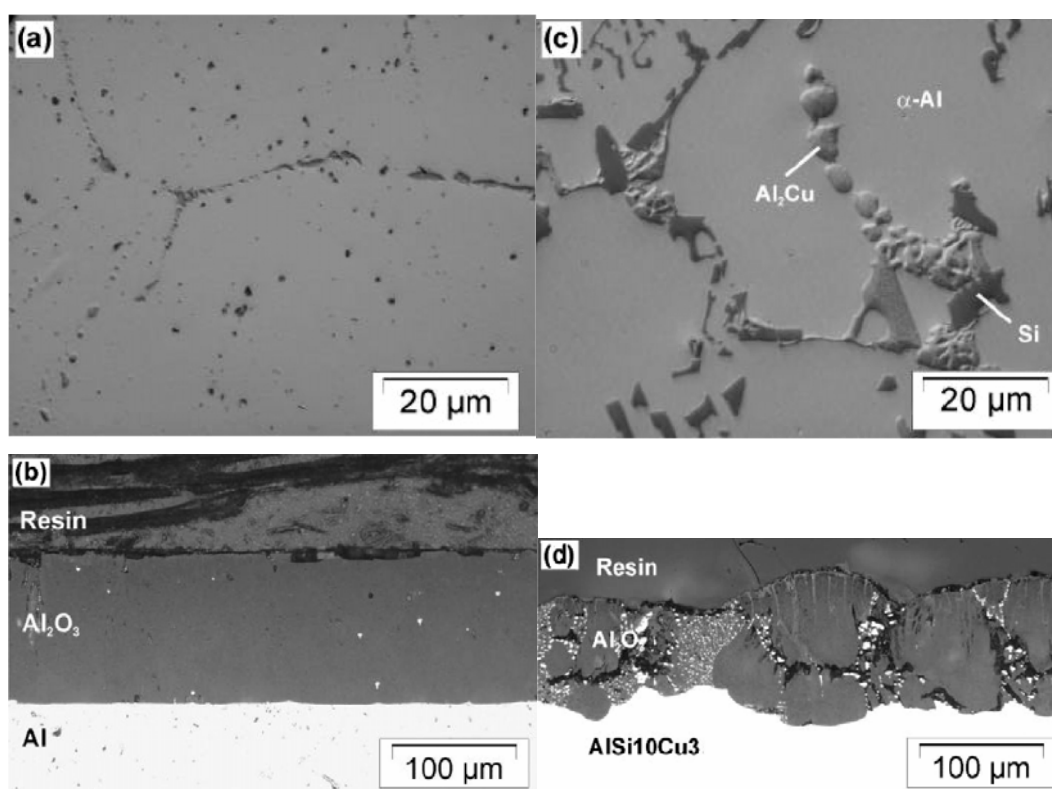


Rys. 12. Struktura powłoki tlenkowej uzyskanej na podłożu aluminium 99,99 % Al metodą anodowego utleniania w  $0,3 \text{ mol/dm}^3$  kwasie szczawiowym [131]

Struktura kolumnowa jest zbudowana z włókien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ułożonych w wyidealizowanym przypadku równolegle do siebie oraz prostopadle do aluminiowego podłoża. W praktyce niektóre włókna (ścianki komórek) lub grupy włókien są zgięte bądź ułożone nierównolegle. Również grubość włókien może ulegać zmianom. Pomiędzy

włóknami znajdują się kanały (wzdłużne pory – rys. 12), które podczas procesu anodowego oksydowania wypełnia elektrolit i poprzez które (i warstwę barierową) zachodzi wymiana jonów i ładunków elektrycznych biorących udział we wzroście wzrostu powłoki tlenkowej. Pory mają swe ujście na powierzchni i tworzą wraz z otaczającymi je włóknami tzw. komórki w kształcie pięciokątów, sześciokątów (najczęściej), rombów, trójkątów lub kwadratów [41, 57, 63, 131, 133].

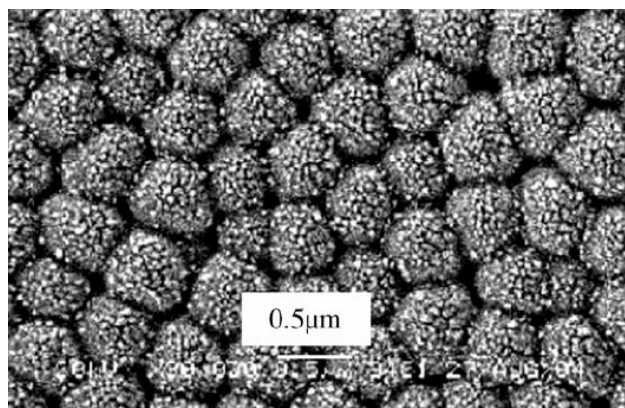
Jednorodność i kierunkowość struktury kolumnowej zależą głównie od składu chemicznego, struktury podłoża (a więc również od zastosowanej obróbki cieplnej lub przeróbki plastycznej) oraz stanu powierzchni podłoża przed anodowaniem [41, 130, 134-136]. Obecność porowatości, zanieczyszczeń, gruboziarnistości, tekstury, faz międzymetalicznych lub wydzielen na granicach ziaren (głównie domieszek miedzi i krzemu w stopach aluminium) materiału podłoża prowadzi do licznych defektów struktury tworzonej powłoki tlenkowej [8, 34, 40, 135, 137-139].



Rys. 13. Struktura aluminium 99.9% Al (a) oraz stopu AlSi10Cu3 (c) oraz powłok tlenkowych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), (d) na nich wytworzonych w kwasie siarkowym w czasie 50 minut [137]

Przykładowo, wydzielenia krzemu powodują obudowywanie ich przez włókna tlenku aluminium w strukturze, co w przypadku znacznej ich ilości prowadzić może do różnej

grubości i występowania pęknięć powłoki (rys. 13). Również obecność zarysowań, zawalcowań, ostrych krawędzi lub znacznej chropowatości powierzchni wpływa niekorzystnie na jakość struktury powłok tlenkowych [8, 40]. Wśród stopów aluminium, jak wskazują badania, małodefektowaną strukturą wytwarzanych anodowo powłok tlenkowych charakteryzują się stopy Al-Mg do przeróbki plastycznej [34-40, 140].



Rys. 14. Obraz SEM morfologii powierzchni warstwy barierowej (widok od strony podłoża) uzyskanej w mieszaninie elektrolitów z dodatkami kwasu fosforowego 5 ml/l , przy napięciu 120 V i w temperaturze 35° C [141]

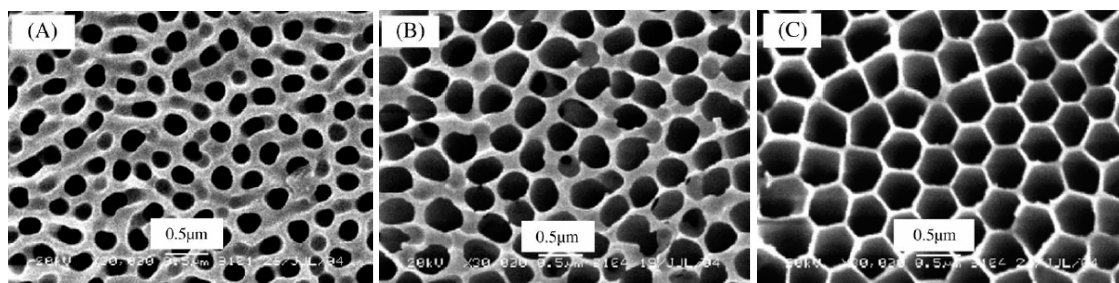
Warstwa barierowa charakteryzuje się dużą regularnością budowy, która przekłada się na budowę struktury kolumnowej narastającej warstwy porowatej (rys. 14) [8, 141]. Jednak jednorodność struktury kolumnowej zmniejsza się wraz ze wzrostem grubości powłoki i z upływem czasu procesu anodowania. Nieregularności te wynikają z nadmiernej rozbudowy niektórych kanalików (porów), łączenia się kanałów w większe skupiska, zmianę ich kierunku narastania, przy równoczesnym zasklepianiu innych [8, 35, 40]. Zjawiska te bywają czasami tak intensywne, iż prowadzą do fatalnych defektów w postaci tzw. korozji wżerowej. Powodem jest zjawisko wtórnego rozpuszczania powłoki ze strony elektrolitu oraz nawarstwianie się defektów związanych z wydzieleniami. Rozpuszczające działanie elektrolitu na warstwę tlenkową wywołuje zmianę grubości włókien. Grubość włókien zależy silnie od stężenia elektrolitu, jego temperatury i gęstości prądowej. Na przykład, z badań morfologii i struktury warstw uzyskiwanych na stopie EN AW-ALMg2 metodą anodowania twardego w elektrolitach trójskładnikowych (przedstawionych w tab. 10) wynika, iż wzrost temperatury ( $t$ ) i gęstości prądu ( $j$ ) procesu prowadzi do zmniejszenia ilości włókien i porów oraz zwiększenia ich średnic [134]. W efekcie w budowie strukturalnej i morfologii warstw  $Al_2O_3$  można wyróżnić pory o szerokiej skali rozmiarów: nano, mikro i makro [57].

Jak wcześniej opisywano, w zależności od zastosowanych elektrolitów w procesach anodowego wytwarzania, powłoki tlenku glinu odznaczają się budową mniej lub bardziej porowatą. Porowatość powłok tlenkowych, uzyskiwanych w procesie anodowego utleniania, podobnie jak struktura, zależy w głównej mierze od pH i stężenia elektrolitu oraz warunków prądowo-temperaturowych [33, 133, 141-143].

Tabela 10. Wymiary i liczba włókien oraz liczba porów powłoki tlenkowej uzyskanej w elektrolicie SAS [134]

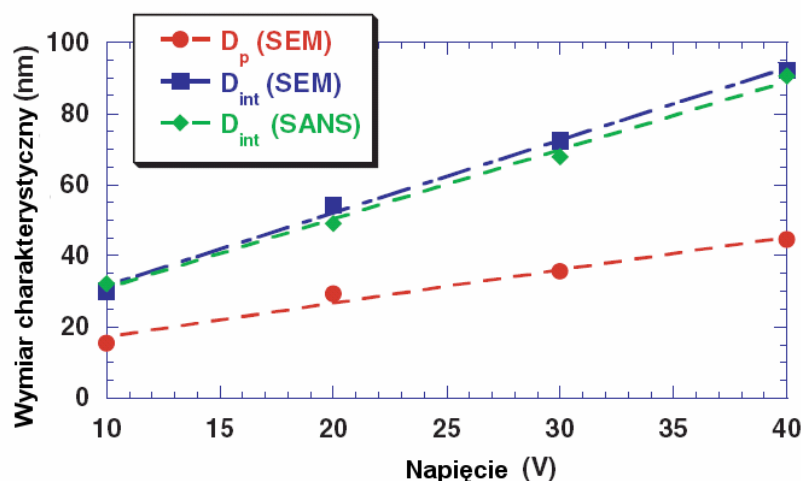
Parametry wytwarzania	Średnica włókna [ $\mu\text{m}$ ]	Liczba włókien na $\text{mm}^2$	Liczba porów na $\text{mm}^2$
$j = 2 \text{ A/dm}^2$ ; $t = 293 \text{ K}$	0,1	$100 \times 10^6$	$200 \times 10^6$
$j = 2 \text{ A/dm}^2$ ; $t = 303 \text{ K}$	0,12	$64 \times 10^6$	$128 \times 10^6$
$j = 2 \text{ A/dm}^2$ ; $t = 313 \text{ K}$	0,2	$25 \times 10^6$	$50 \times 10^6$
$j = 3 \text{ A/dm}^2$ ; $t = 293 \text{ K}$	0,11	$81 \times 10^6$	$162 \times 10^6$
$j = 3 \text{ A/dm}^2$ ; $t = 303 \text{ K}$	0,14	$49 \times 10^6$	$98 \times 10^6$
$j = 4 \text{ A/dm}^2$ ; $t = 303 \text{ K}$	0,16	$36 \times 10^6$	$72 \times 10^6$

Powłoka tlenkowa, wytwarzana w elektrolitach o niskiej zdolności do wtórnego rozpuszczania, jest mało porowata i jest zbliżona do budowy warstwy zaporowej. Natomiast w wyższych temperaturach oraz w elektrolitach agresywnie rozpuszczających tlenek glinu można uzyskać powłoki o strukturze bardzo porowatej, o dużych średnicach porów. Wpływ stężenia elektrolitu można zaobserwować na przykładzie powłok uzyskiwanych w elektrolicie z dodatkami kwasu fosforowego, rys. 15 [141].



Rys. 15. Morfologia powierzchni powłoki tlenkowej uzyskanej w mieszaninie elektrolitów z dodatkami kwasu fosforowego a) 3 ml/l, b) 4 ml/l, c) 5 ml/l, uzyskanych przy napięciu 120 V i w temperaturze 35° C [141]

Wzrost średnic porów może pociągać za sobą zwiększenie ogólnej porowatości tlenku aluminium (tab. 11), natomiast wzrostowi porowatości sprzyja zmniejszanie gęstości prądowych, stosowanie elektrolitów o niskich pH oraz niższa chropowatość powierzchni podłoża aluminium [132,144, 145]. Z opisywanych w literaturze badań wynika, że średnice porów mogą zmieniać się od 10 do 500 nm (makropory nawet do kilkunastu mikrometrów) [143]. Liczne badania potwierdzają, iż wzrost napięcia elektrolizy skutkuje zwiększeniem średnic porów i odległości między nimi (co oznacza zmniejszenie gęstości porów na powierzchni) (rys.16) [8, 63, 143, 146, 147]. Brandli w swej pracy [148] przedstawia, iż typowe wymiary średnic powłok tlenkowych są funkcją napięcia formowania o współczynniku od 1 do 1,2 nm/V.

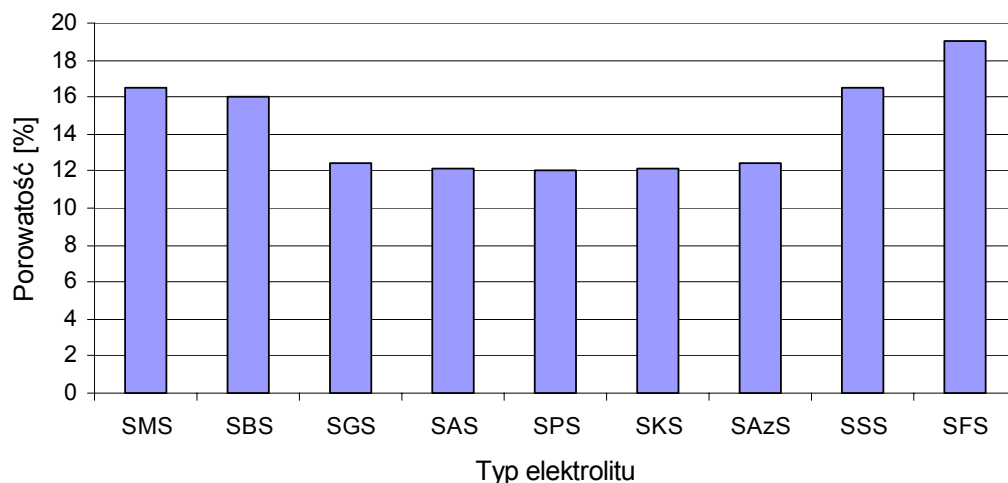


Rys. 16. Zależność średnic porów ( $D_p$ ) oraz odległości między porami ( $D_{int}$ ) powłoki tlenkowej na aluminium w funkcji napięcia formowania w kwasie szczawiowym w temperaturze pokojowej, w czasie 1 h, uzyskane ze zdjęć SEM powierzchni i metodą SANS [146]

Tabela 11. Zależność porowatości od średnicy porów powłoki tlenkowej otrzymanej w 0,3 Mol w kwasie szczawiowym [144]

Średnica porów [nm ]	Porowatość [ %]
30	8
40	15
50	23
60	33
70	44
80	58

Porowatość oraz średnice porów powłok tlenkowych otrzymywanych podczas anodowania twardego w elektrolitach wieloskładnikowych można regulować również poprzez stosowanie dodatków w postaci kwasów organicznych do elektrolitów, co przedstawiono na rys. 17 [33, 57]. Wzrost porowatości uzyskuje się również stosując wspomaganie anodowego oksydowania przez metody ultradźwiękowe [149] lub stosując wyższe temperatury elektrolitu [142].



Rys. 17. Wpływ zastosowanych dodatków kwasów organicznych do elektrolitu na porowatość powłok tlenkowych na stopie aluminium EN AW-ALMg2 [33]

Uzyskiwana włóknisto-kolumnowa struktura z gęstą siecią porów powoduje, iż warstwy te stanowią doskonałe podłoże do tworzenia kompozytów, nanorurek czy membran, mających zastosowanie w katalizie chemicznej, optyce i elektronice [148, 150-153]. Nanoskala rozmiarów powoduje, że uzyskiwane struktury na bazie amorficznego  $Al_2O_3$  znajdują zastosowanie w nanotechnologii [154]. Struktura i morfologia powierzchni anodowych powłok na aluminium mają duży wpływ na uzyskiwane właściwości i możliwości aplikacji w tribologii. Wpływają one bowiem w istotny sposób na mikrotwardość, odporność na zużycie oraz na tworzenie oraz trwałość filmu polimerowego we współpracy tribologicznej z tworzywami konstrukcyjnymi.

### 2.3.3. Grubość anodowych powłok tlenkowych

Zależność przyrostu grubości warstwy tlenkowej  $Al_2O_3$  na aluminium w czasie, wyznaczoną na podstawie prawa Faradaya, podaje następujący wzór [34]:

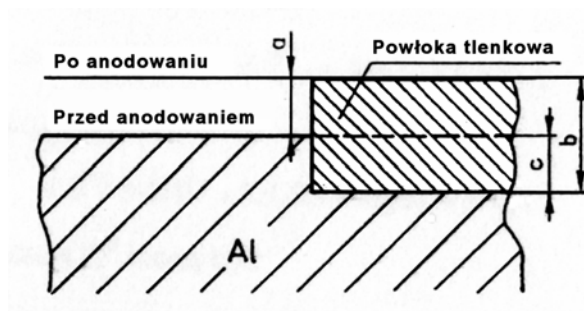
$$\frac{dX}{dt} = \alpha \cdot \beta \cdot i(t) - C, \quad (15)$$

gdzie:

X – grubość powłoki tlenkowej,	$\rho$ – gęstość tlenku,
t – czas procesu,	A – pole powierzchni utlenianej,
$\alpha$ – stopień skuteczności prądowej,	i – natężenie prądu elektrycznego,
$\beta = \gamma/\rho \cdot A$ ,	C – stała określająca zdolność wtórnego
$\gamma$ – równoważnik elektrochemiczny,	rozpuszczania tlenku przez elektrolit.

Jak wynika z powyższego, grubość powłok rośnie przede wszystkim wraz z ładunkiem elektrycznym oraz stopniem skuteczności prądowej elektrolitu zastosowanego podczas procesu elektrolitycznego. Stała C zależy od temperatury i stężenia elektrolitu. Ze względu na rozpuszczające działanie elektrolitu, gęstość tworzonej powłoki tlenkowej ulega zmianom w czasie, dlatego też i przyrosty grubości nie zawsze są jednostajne. Dodatkowo w wyniku wydzielania ciepła Joule’a, zmianie ulega temperatura układu (nawet pomimo chłodzenia), co wpływa na pozostałe parametry procesu anodowania. W praktyce powoduje to, że bardzo trudno jest precyzyjnie określić grubości powłok tlenkowych  $Al_2O_3$  otrzymywanych metodami elektrolitycznymi na aluminium. Wpływa na nią zbyt duża ilość czynników. Należałoby uwzględnić oprócz ładunku elektrycznego, składu i stężenia elektrolitu, również stężenie jonów  $Al^{3+}$  w elektrolicie, gęstość i rodzaj prądu, odległość między elektrodami, kształt i pojemność elektrolizera, sposób mieszania elektrolitu, czy wartość i stabilność temperatury elektrolitu [41, 150, 156].

Warto zwrócić uwagę na fakt, że w procesie anodowego utleniania kształtowanie się powłoki następuje kosztem ubytku masy podłoża i wiąże się z przyrostem grubości próbki, gdyż powłoka tlenkowa zajmuje większą objętość niż metal, z którego powstała (rys. 18) [34, 150].

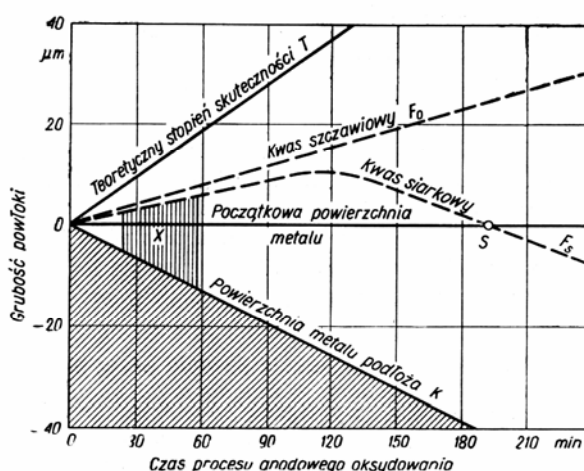


Rys. 18. Usytuowanie powłoki tlenkowej w stosunku do aluminium: a) przyrost grubości próbki, b) grubość powłoki, c) zmniejszenie przekroju metalu [34]



Powłokę tlenkową wytwarzana metoda anodowania można więc określić mianem warstwy powierzchniowej, zgodnie z nomenklaturą przedstawianą w pracy prof. Burakowskiego [83].

Ze względu na zjawisko wtórnego rozpuszczania powłoki tlenkowej w elektrolicie (powierzchnia powłoki ulega ciągłemu rozpuszczaniu), zwykle występuje mniejsza intensywność przyrostu powłoki ponad początkową powierzchnie metalu, przy większej szybkości „wrastania” powłoki w głąb metalu (powodującego zmniejszenie jego przekroju), co przedstawiono na rys. 19 [36, 41].

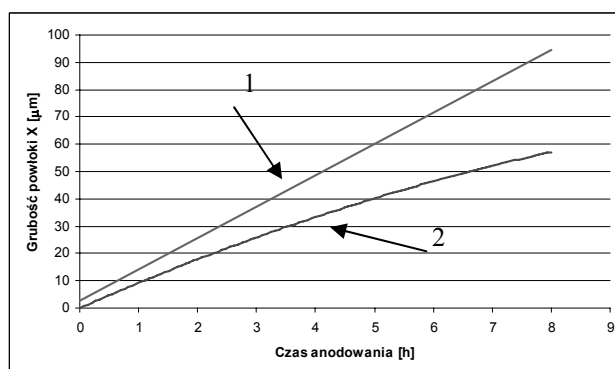


Rys. 19. Przebieg zmian grubości metalu podłoża i zewnętrznej powierzchni powłoki podczas formowania anodowych powłok tlenkowych w roztworach kwasu siarkowego i szczawowego [41]

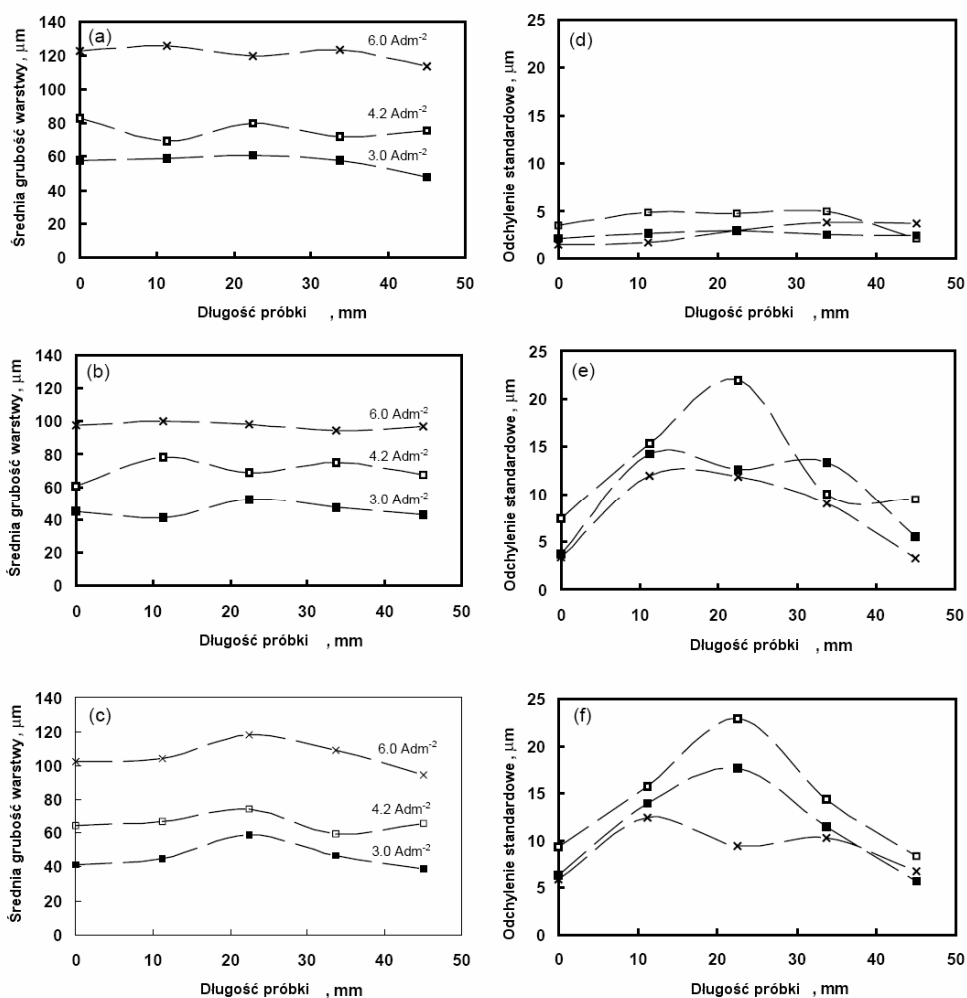
Ponadto narastanie powłoki w procesie elektrolitycznym nie przebiega jednostajnie, a jego szybkość ulega zmniejszeniu, osiągając po pewnym czasie maximum grubości (rys. 19) – co oznacza w danych warunkach równowagę termodynamiczną procesu tworzenia powłoki i jej wtórnego rozpuszczania. Dalsze prowadzenie procesu anodowania (w niezmiennych warunkach) prowadzi do zmniejszenia grubości powłoki tlenkowej. Dlatego przy stałym ładunku procesu, korzystniejsze z punktu widzenia grubości jest stosowanie wyższych gęstości prądowych, niż dłuższych czasów anodowania [135, 137]. Wzrost gęstości prądowych zapewnia równocześnie większą szybkość formowania powłoki tlenkowej.

Bardzo istotnymi parametrami wpływającym na szybkość narastania powłoki tlenkowej jest również skład chemiczny, mikrostruktura i jednorodność podłoża (które wpływają również na strukturę powłok) [8, 34, 135, 137-139, 157]. Przykładem niech tu

będzie porównanie przyrostu powłok tlenkowych wytwarzanych w tych samych warunkach temperaturowo-prądowych na dwóch różnych stopach aluminiowych EN AC- $\text{AlSi11}$  i EN AW- $\text{AlMg2}$  (rys.20).



Rys. 20. Przebieg przyrostów grubości X warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w funkcji czasu trwania procesu:  
1- stop do przeróbki plastycznej EN AW- $\text{AlMg2}$ , 2 – stop odlewniczy EN AC- $\text{AlSi11}$  [34]



Rys. 21. Rozkład grubości warstw tlenkowych wzdłuż długości próbek otrzymanych przez anodowe utlenianie (a, d) Al, (b, e)  $\text{AlSi10}$ , (c, f)  $\text{AlSi10Cu}_3$  [135]

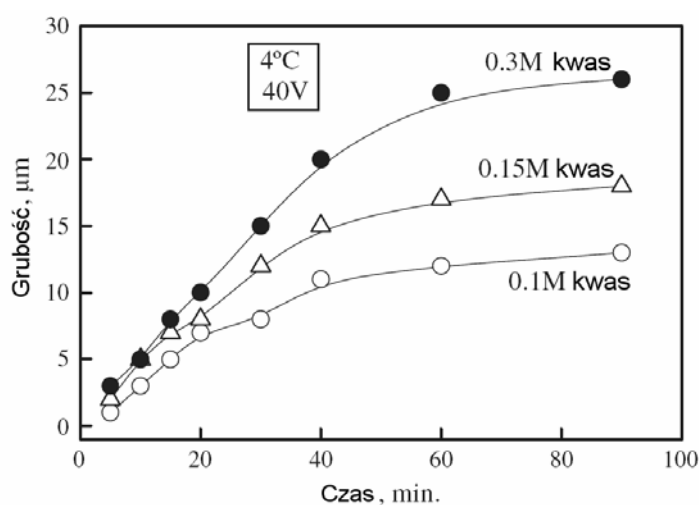
Powłoki uzyskiwane na stopach aluminium do przeróbki plastycznej typu EN AW-AlMg2, EN AW-AlMgSi1, EN AW-AlMg1SiCu odznaczają się proporcjonalnym przyrostem grubości i wyższą jej wartością w stosunku do siluminów, właśnie ze względu na mniejszą zawartością wydzieleni i większą jednorodność podłoża [8].

Obecność wydzieleni innych pierwiastków i związków międzymetalicznych w podłożu, prowadzi nie tylko do zmniejszenia grubości lecz również do mniejszej jednorodności grubości powłoki tlenkowej (rys. 21), wzrostu chropowatości powierzchni oraz napęcia formowania (co zwiększa wydzielanie ciepła) [39, 135, 137, 157].

Intensywność wzrostu i osiągnięte grubości powłok  $Al_2O_3$  zależą jednak przede wszystkim od rodzaju i stężenia elektrolitu oraz od temperatury procesu [150, 154, 158-160], co potwierdzają dane zawarte w tab. 12. i na rys. 22.

Tabela 12. Przykłady procesów anodowego utleniania aluminium i uzyskiwanych grubości powłok tlenkowych [31]

Składnik roztworu	Temperatura [° C]	Napięcie [V]	Grubość powłoki [ $\mu\text{m}$ ]
Kwas siarkowy	15 ÷ 22	15 ÷ 18	5 ÷ 30
Kwas siarkowy	-3 ÷ 6	40 ÷ 100	50 ÷ 150
Kwas chromowy	40	40 ÷ 50	2 ÷ 10
Kwas szczawiowy	20 ÷ 35	30 ÷ 60	5 ÷ 50
Kwas fosforowy	20 ÷ 25	15 ÷ 50	2 ÷ 6
Kwas borowy	70 ÷ 100	0 ÷ 650	0,1 ÷ 1,0
Roztwór alkaiczny	20 ÷ 30	300 ÷ 500	10 ÷ 100



Rys. 22. Zmiana grubości powłoki tlenkowej w czasie w zależności od stężenia kwasu 5-sulfosalicylowego w elektrolicie podczas anodowego oksydowania aluminium [159]

W przypadku anodowania twardego uzyskanie grubych i twardych powłok wymaga prowadzenia procesu przy obniżonych temperaturach, co wiąże się z dodatkowymi kosztami chłodzenia elektrolitu. Zastosowanie dodatków kwasów organicznych pozwala na uzyskanie przydatnych tribologicznie powłok w temperaturze otoczenia, gdyż kwasy organiczne zwiększają odporność tworzącej się powłoki tlenkowej na rozpuszczanie ze strony elektrolitu. W zależności od długości łańcucha alifatycznego dodatków organicznych do elektrolitu można otrzymać powłoki o różnej grubości i porowatości. Wydzielające się ciepło procesu elektrolitycznego może być natomiast wykorzystane do sterowania właściwościami uzyskiwanych powłok [56-58].

Uzyskanie grubszych powłok jest możliwe również poprzez zmianę przebiegu źródła ładunku elektrycznego, np. poprzez wykorzystanie metod zmiennoprądowych i impulsowych [67, 68, 139]. Zastosowanie przebiegów impulsowych o różnych kształtach prądu daje podobne efekty jak wzrost gęstości prądowej w metodzie stałoprądowej, bez konieczności intensywnego chłodzenia. Jednakże efekty zmiany grubości (także mikrotwardości i chropowatości powierzchni) zależą istotnie od składu aluminiowego podłoża.

#### **2.3.4. Mikrotwardość anodowych powłok tlenkowych**

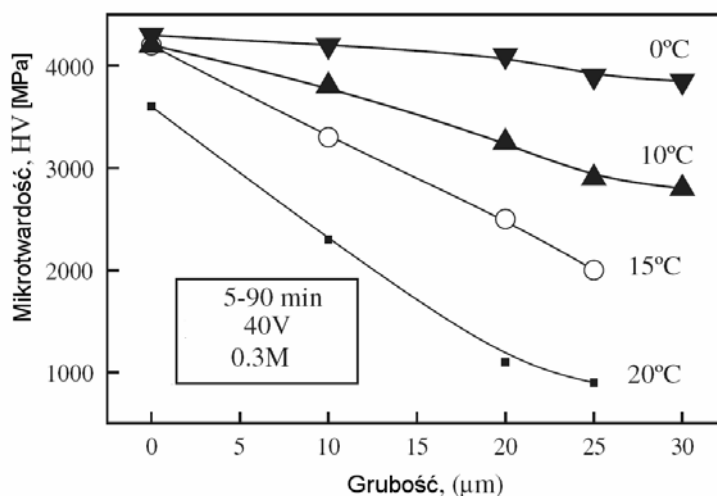
Powłoki tlenkowe uzyskiwane na aluminium i jego stopach metodami elektrochemicznymi charakteryzuje przede wszystkim wzrost twardości w stosunku do metalu podłoża. Twardość definiuje się m.in. jako odporność materiału na odkształcenia trwałe pod wpływem sił skupionych, działających na małe powierzchnie [83, 161]. Dzięki wzrostowi twardości powierzchni, a poprzez to i odporności na zużycie tribologiczne, stopy aluminium znalazły zastosowanie m. in. jako kinematyczne węzły ślizgowe maszyn i urządzeń [34-40].

Mikrotwardość powłok otrzymywanych metodą anodowego oksydowania wynosi od 1000 do 3000 MPa. Anodowanie twarde pozwala natomiast uzyskiwać powłoki o twardości od 3000 do 6000 MPa. Twardość postaci amorficznej tlenku aluminium jest jednak znacznie niższa od twardości odmian krystalicznych, korundu i faz przejściowych typu  $\gamma$ -  $\delta$ -,  $\theta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tab. 13). Natomiast uwodnione postacie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bemit, bajeryt, hydrargilit), które powstają w metodach elektrolitycznych, zwykle obniżają mikrotwardość anodowej powłoki tlenkowej, choć mogą ją czasem zwiększyć nawet do 10% [46].

Tabela 13. Mikrotwardość aluminium oraz tlenków i wodorotlenków aluminium [46, 139]

Materiał	Mikrotwardość $\mu\text{HV}$ [MPa]
aluminium	300 ÷ 550
stopy aluminium	600 ÷ 1400
korund	18000
szafir, o strukturze $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	12000
bemit	2500 ÷ 6000
bajeryt	1500 ÷ 3000
anodowe powłoki tlenkowe	2000 ÷ 5500

Mikrotwardość powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uzyskiwanych elektrochemicznie zmienia się wzdłuż ich przekroju poprzecznego. Powłoka tlenkowa najtwardsza jest przy podłożu Al, natomiast najmniejszą twardość wykazuje na powierzchni. Wynika to z rozpuszczającego działania elektrolitu na tlenek aluminium oraz większego uwodnienia zewnętrznej strefy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Z tego powodu też grubsze powłoki, uzyskiwane w wyższych temperaturach oraz w dłuższych czasach procesu wykazują niżą mikrotwardość (rys. 23) [159, 162].

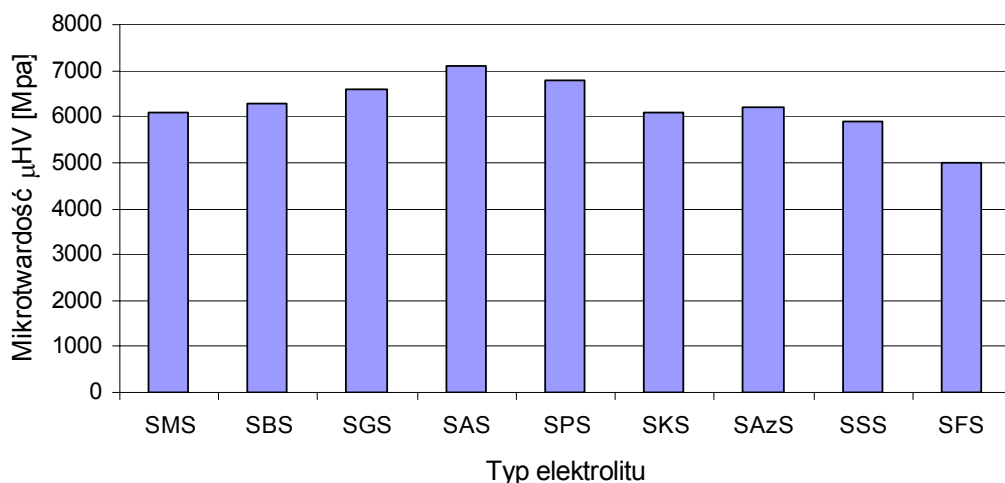


Rys. 23. Zmiana mikrotwardości powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uzyskiwanych w kwasie 5-sulfosalicylowym w przekroju poprzecznym, w zależności od temperatury elektrolitu [159]

Ponadto, ze względu na małą grubość APT, pomiary mikrotwardości wykonuje się zwykle na ich zglądach poprzecznych, a nie na powierzchni. Powodem jest na anizotropowość struktury i właściwości  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W praktyce zaniża to rzeczywistą wartość mikrotwardości powłoki tlenkowej [46, 161].

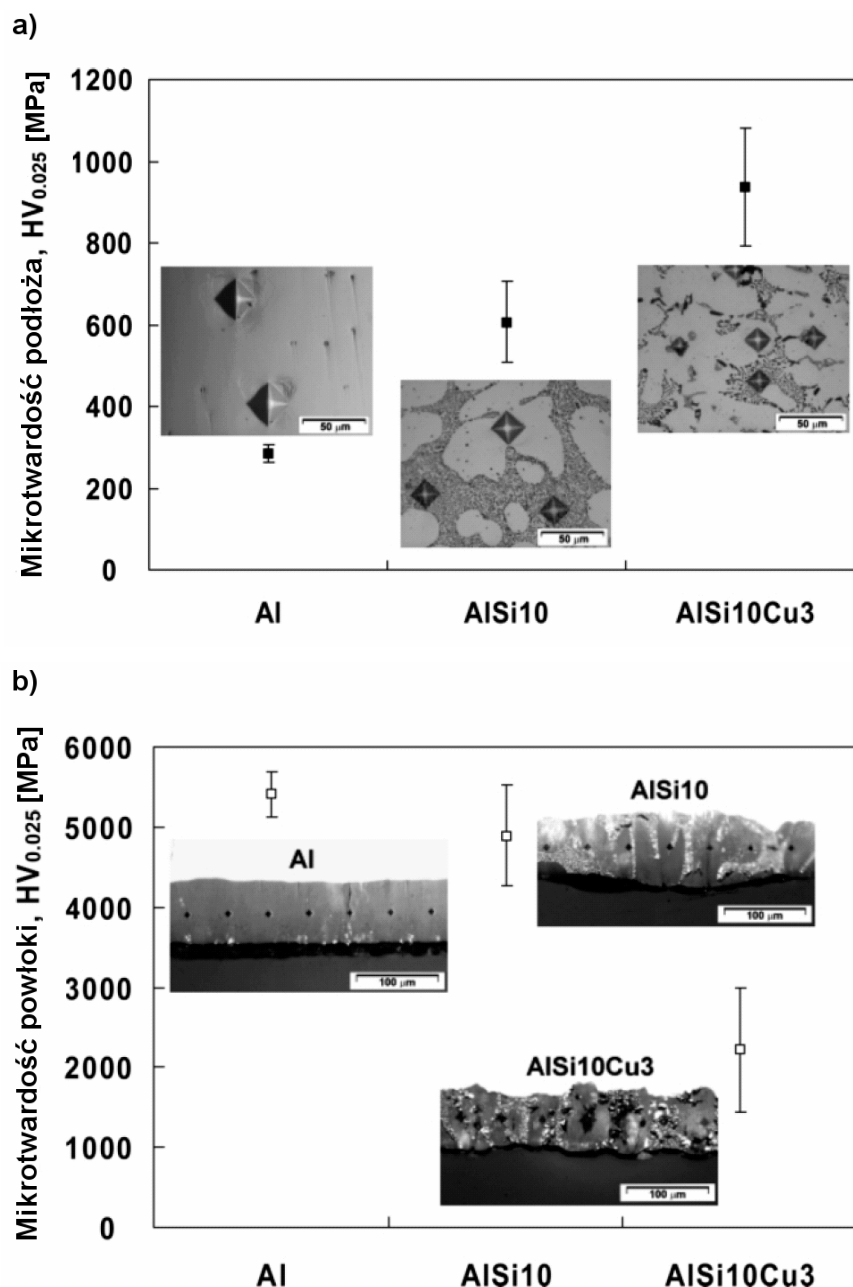
Mikrotwardość jest w praktyce zależna od porowatości i gęstości powłoki tlenkowej. Bardziej zwarte i mniej porowate warstwy powierzchniowe charakteryzują się wysoką

mikrotwardością, gdyż stawiają większy opór siłom próbującym odkształcić ich strukturę [144]. Przykładem niech będzie porównanie mikrotwardości powłok uzyskiwanych w elektrolitach z dodatkami kwasów organicznych metodą anodowania twardego stopu EN AW-ALMg2 – rys. 24, z ich porowatością prezentowaną na rys. 17 (str.50).



Rys. 24. Wpływ zastosowanych dodatków kwasów organicznych do elektrolitu na mikrotwardość powłok tlenkowych na stopie aluminium EN AW-ALMg2 [58]

Podobnie jak w przypadku morfologii, struktury oraz grubości - mikrotwardość APT jest zależna od składu chemicznego i fazowego oraz jednorodności podłoża aluminiowego. O ile występowanie wydzieleni faz składników stopowych w strukturze zwiększa zwykle mikrotwardość aluminium i stopów Al [163], to ich obecność w podłożu wywołuje znaczne zmniejszenie mikrotwardości uzyskiwanych na nich anodowych powłok tlenkowych. Ilustracją powyższej tezy jest rysunek 25. Niejednorodności struktury podłoża implikują duże błędy pomiarowe mikrotwardości uzyskiwanych powłok tlenkowych i trudności w badaniach mających na celu zoptymalizować warunki procesu elektrolitycznego.

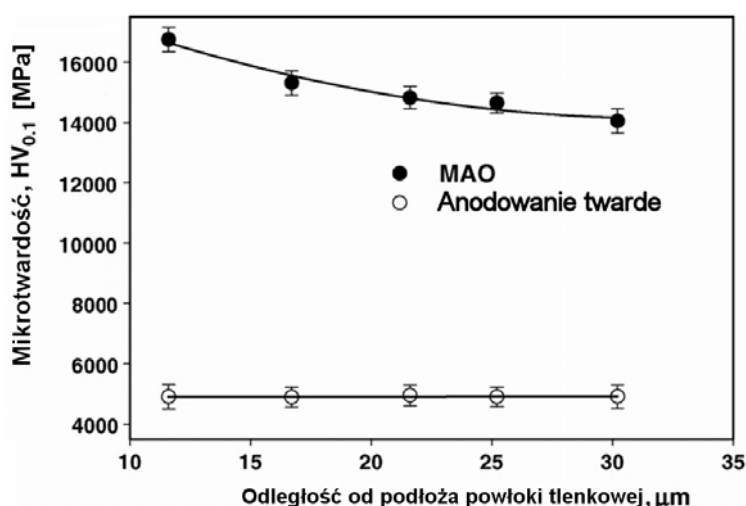


Rys. 25. Mikrotwardość podłoża a) oraz wytworzonego na nim tlenku aluminium b) przy gęstości prądowej  $4 \text{ A/dm}^2$  w 2,25 M kwasie siarkowym w temperaturze  $0^\circ \text{C}$  i w czasie 50 minut, w zależności od składu chemicznego podłoża aluminiowego [139]

W celu zwiększenia mikrotwardości powłok tlenkowych otrzymywanych na aluminium, należy prowadzić proces anodowania w obniżonych temperaturach, przy zmniejszonych stężeniach elektrolitu lub stosować dodatki organiczne zwiększające odporność powłoki tlenkowej na wtórne rozpuszczanie. Na mikrotwardość można wpłynąć również zmieniając rozkład ładunków elektrycznych w czasie. W metodach stałoprądowych stosuje się różne gęstości prądowe lecz w zależności od składu podłoża,

elektrolitu i temperatury zmiana gęstości może mieć inny wpływ na mikrotwardość. [41, 139]. „Czystymi” metodami elektrolitycznymi największe mikrotwardości uzyskuje się przy zastosowaniu impulsowych przebiegów prądowych [139, 67, 68]. Otrzymywane bardzo twarde warstwy tlenkowe jednak zwykle są cieńsze.

Najtwardsze warstwy na aluminium uzyskiwane elektrolitycznie o bardzo dobrej odporności na zużycie tribologiczne, otrzymuje metodami elektrolityczno-plazmowego utleniania PEO (inny skrót MAO) (rys. 26.) [81, 157]. Odznaczają się one bardzo zwartą strukturą i obecnością krystalicznych odmian tlenku aluminium. W zastosowaniach tribologicznych APT należy jednak pamiętać, iż decydujące znaczenie ma zużycie wężła tribologicznego, a nie mikrotwardość [46]. Zbyt duża różnica mikrotwardości partnerów tribologicznych może bowiem prowadzić do bardzo szybkiego uszkodzenia wężła.



Rys. 26. Mikrotwardość powłok otrzymywanych metodami elektrolityczno-plazmowego utleniania (MAO) oraz anodowania twardego w funkcji odległości od podłoża Al [81]

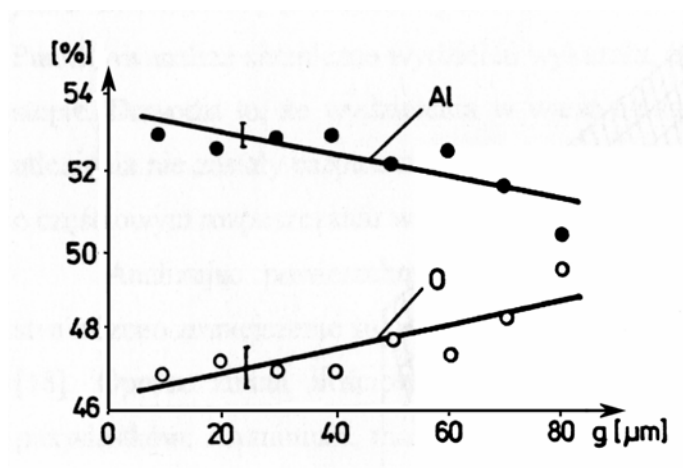
### 2.3.5. Skład chemiczny anodowych powłok tlenkowych

Skład chemiczny anodowych powłok tlenkowych odbiega od składu, wynikającego ze stechiometrii  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Związane jest to zarówno z występowaniem domieszek innych pierwiastków w podłożu aluminium, jak również z wstępującym uwodnieniem tlenku aluminium podczas procesu elektrolitycznego. W strukturę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wnikają również atomy związków chemicznych, wchodzące w skład elektrolitu. W przypadku kompozytowych powłok na osnowie tlenku glinu, w sposób oczywisty na skład chemiczny wpływają pierwiastki wprowadzane w pory  $\text{Al}_2\text{O}_3$  komponentu.



Nawet w bardzo czystych gatunkach aluminium występują pewne zanieczyszczenia, najczęściej żelaza i krzemu. W stopach aluminium najczęściej stosowanych zanieczyszczenia wynoszą kilka - kilkanaście procent. Wytwarzana elektrolitycznie powłoka tlenkowa zawiera w swej strukturze te obce pierwiastki zarówno w postaci wydzieleni, jak i związanych chemicznie z tlenkiem aluminium lub tworzących własne tlenki [167]. Z tego powodu podczas analizy składu chemicznego anodowych warstw tlenkowych identyfikuje się ich obecność. W stopach Al-Mg do przeróbki plastycznej, szczególnie poddanych wyżarzaniu ujednoradniającemu, uzyskuje się znikomą liczbę wydzieleni faz międzymetalicznych typu:  $\text{Me}_{12}\text{Si}_7\text{Al}_5$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mg}$ ) czy izostrukuralnej  $\text{Mn}_{12}\text{Si}_7\text{Al}_5$  (występujących w stopie EN AW-AlMg2). Liczba tych wydzieleni jest ponadto mniejsza od zawartej w podłożu aluminiowych, a wydzielenia są bardziej równomiernie rozłożone w strukturze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ponadto skład anodowych powłok tlenkowych wykazuje mniejszą zawartość pierwiastków stopowych (Mn i Mg) niż podłoże Al. Oznacza to, że wydzielenia uległy częściowemu rozpuszczeniu, a pierwiastki stopowe przeszły do elektrolitu [35, 40]. Wydzielenia krzemu natomiast generalnie nie ulegają rozpuszczaniu i ujednorodnieniu, dlatego też, jak opisywano w rozdziale 2.3.2, wywołują zaburzenia i wady struktury tlenku aluminium. W strukturę anodowej powłoki tlenkowej zostają więc również wbudowane atomy krzemu, występujące w związkach międzymetalicznych i izostrukuralnych.

Zjawisko hydratacji tlenku aluminium podczas procesu elektrolitycznego prowadzi do wzrostu zawartości tlenu w anodowej powłoce tlenkowej. Amorficzne lub częściowo krystaliczne włókna  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  przechodzą od zewnętrznej strony w bemit lub hydrargilit [41]. Jednakże zakładając, iż tlenek wzrasta od dna porów, obszary tlenku aluminium położone bliżej podłoża przebywają krócej w otoczeniu elektrolitu i są mniej uwodnione. Ponadto rozkład jonów  $\text{Al}^{+3}$  i  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  lub  $\text{O}^-$  w porach tlenku glinu jest też niesymetryczny w związku z wrywaniem jonów aluminium przez pole elektryczne z podłoża i przepływem anionów tlenowych od powierzchni tlenku w głąb jego porów. Czynniki te mają częściowo wpływ na zmianę składu chemicznego anodowej powłoki tlenkowej w poprzek jej grubości. Powłoka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymywana elektrolitycznie na aluminium wykazuje bowiem większą zawartość Al od strony podłoża, natomiast zawartość tlenu od podłoża do powierzchni powłoki wzrasta (rys. 27).



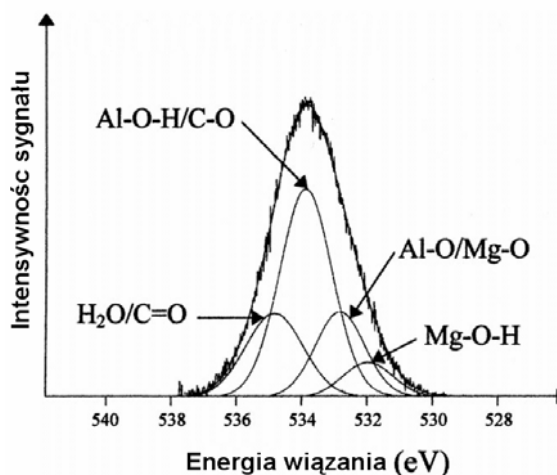
Rys. 27. Zmiana zawartości tlenu i aluminium wzdłuż grubości powłoki tlenkowej na stopie EN AW-ALMg2 [35]

Uzyskiwane na stopie EN AW-ALMg2 w roztworach kwasu szczawiowego powłoki tlenkowe o grubości 80  $\mu\text{m}$  wykazują stechiometryczny skład chemiczny jedynie w strefie 15÷37  $\mu\text{m}$  od podłoża. Zawartość aluminium w warstwie maleje również z czasem procesu elektrolizy oraz ze wzrostem anodowych gęstości prądowych [35].

Porowata powłoka  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oprócz absorpcji wody, może również sorbować jony z elektrolitu. Aniony elektrolitu mogą zostać związane chemicznie lub jedynie zaadsorbowane na powierzchni lub zaabsorbowane w porach struktury tlenku aluminium. W roztwory kwasu siarkowego anodowa powłoka tlenkowa może sorbować nawet 20% wagowo anionów  $\text{SO}_4^{2-}$  [41]. Ilość ta zależy jednak od warunków temperaturowo-prądowych prowadzenia procesu elektrolitycznego oraz stężenia elektrolitu.

Anodowa powłoka tlenkowa może również sorbować związki chemiczne z powietrza, szczególnie związki węgla i azotu. Tlenek glinu bardzo szybko pokrywa się cienką warstwą węgla ze względu na wysokie powinowactwo węgla do tlenu. Potwierdzeniem tego zjawiska niech będzie wykres widma szczegółowego O1s analizy XPS (rys. 28) uzyskanego z powierzchni powłoki tlenkowej powstałej naturalnie na stopie Al-Mg A5182 (stop po przeróbce plastycznej) [1]. Tlen w opisywanym przypadku występuje w związkach z aluminium oraz magnezem (4,7% Mg w stopie), a także z węglem. Można tu też zaobserwować uwodnienie powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (obecność bajerytu) i tlenku magnezu MgO (do  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). Występuje także faza  $\beta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , która nie jest czystą fazą tlenku glinu, a odmianą zawierającą jony alkalicznych metali. W tym przypadku jest to  $11\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ . Występujący węgiel jest tu natomiast jedynie zanieczyszczeniem

powstałym właśnie przez kontakt tlenku aluminium z powietrzem i jego zawartość jest niewielka [1].

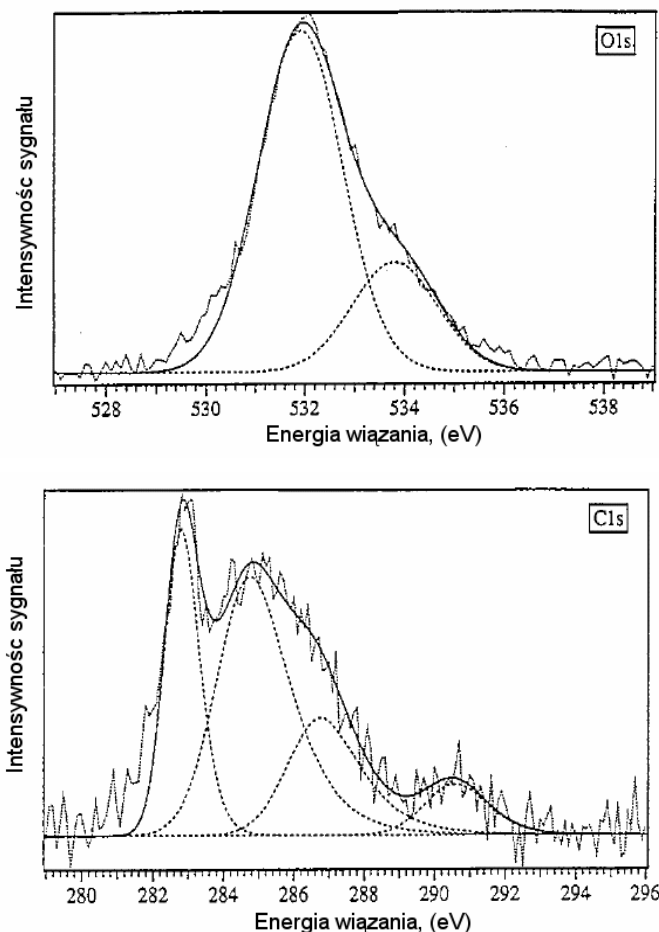


Rys. 28. Widmo szczegółowe O1s powłoki tlenkowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na stopie A5182 [1]

Szczególną dużą sorpcję związków węgla, głównie węglowodorów (do 20% atomowo) można natomiast zaobserwować w odmianach krystalicznych uzyskiwanych przez kalcynację lub metodą rozpylania pirolitycznego, ze względu na ich wysoko rozwiniętą powierzchnię [165]. Natomiast w przypadku warstw powierzchniowych uzyskiwanych na aluminium w wyniku obróbki termicznej, sorpcja węgla jest mniejsza i dotyczy głównie powierzchni. Jeśli jednak pory tlenku aluminium nie są zasklepione, wówczas zanieczyszczenie węglem może dotyczyć, choć już w mniejszym stopniu, stref głębiej położonych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od powierzchni. Zawartość węgla w warstwach anodowych powłok tlenkowych badał Gonzalez [166]. Podaje on, iż zawartość C na powierzchni APT uzyskanej w 18% kwasie siarkowym, po 5 minutowym trawieniu jonami argonu, wynosi ok. 8,5%, natomiast 10  $\mu\text{m}$  w głąb warstwy tylko 3,9%. Po uszczelnieniu powłoki tlenkowej w gotowanej wodzie zawartość C wynosi od 12,5% do 6,3%. O tym, że zawarty węgiel jest zanieczyszczeniem atmosferycznym świadczy wysoka energia wiązania (Binding energy) na widmach szczegółowych C1s analizy XPS (występująca w przypadku związków węgla z elektroujemnymi podstawnikami typu tlen czy chlorowce), np.: 291 eV. W przypadku związków z elektrododatnimi pierwiastkami energia wiązania widma O1s obniża się i wynosi typowo dla układu Al-C 282,8 eV, dla Si-C ok. 284,4 eV natomiast dla C-C (nanowłókna węglowe) ok. 284,6 eV [18, 165, 167, 168].

Chłonność powłoki tlenkowej jest wykorzystywana również w wielu procesach katalizy chemicznej lub do tworzenia kompozytów na bazie (osnowie) powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [18, 153]. Porowata warstwa tlenkowa może sorbować duże ilości kwasów organicznych.

Przykładem niech będzie sorpcja kwasu akrylowego ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ) opisana w pracy [167]. Prowadzi ona już w temperaturze pokojowej do formowania wysyconych łańcuchów alifatycznych bezpośrednio połączonych z podłożem aluminiowym lub tlenkiem aluminium, w związkach Al-C oraz Al-O-C.



Rys. 29. Widma szczegółowe C1s i O1s kwasu akrylowego na powierzchni aluminium w temperaturze 300 K [167]

Wysoki pik energii wiązania widma C1s na poziomie 282,8 eV (rys. 29.) świadczy właśnie o pojawieniu się wiązań Al-C. Wiązania kwasu akrylowego z tlenkiem aluminium ujawnia tymczasem energia wiązania widma O1s na poziomie 533, 8 eV. Natomiast większy pik o energii 531,9 eV jest typowy dla powłok tlenkowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [158, 167, 169]. Metodą XPS można również identyfikować anodowe powłoki tlenkowe, analizując widma aluminium Al2p. Podłoże Al daje wówczas zwykle energię wiązania ok. 73,1 eV i 2,8 eV, natomiast tlenek aluminium ok. 75, 8 eV [170-172]. W pracach [171, 173, 174] podane są typowe energie wiązania również dla różnych odmian polimorficznych tlenku aluminium lub wodorotlenków aluminium.

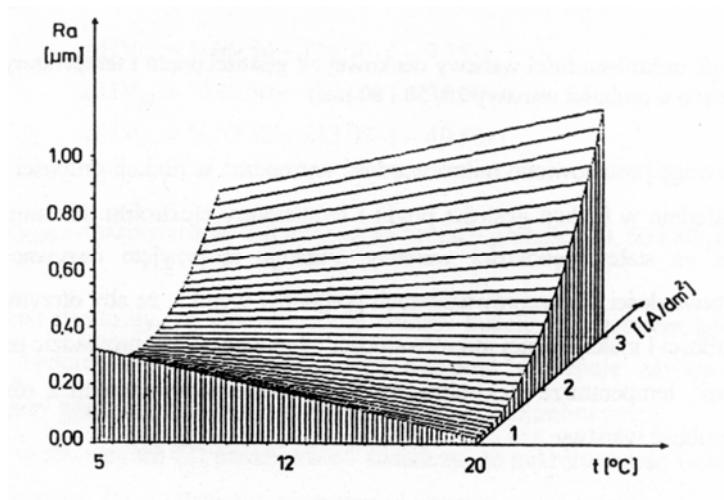
### 2.3.6. Chropowatość powierzchni anodowych powłok tlenkowych

Powłoka tlenkowa wytworzona na aluminium może zmieniać strukturę geometryczną powierzchni Al (SGP) w zakresie jej charakterystyki chropowatości powierzchni [39]. Przez chropowatość powierzchni rozumie się zbiór nierówności powierzchni rozmieszczonych w niewielkiej odległości od siebie, gdy stosunek ich odległości do wysokości nie przekracza 50:1. Występującą falistość powierzchni (będącą składową SGP, którą stanowią nierówności o dużych odstępach wierzchołków w porównaniu z wysokością fal), jeśli nie jest celowo uzyskiwana w procesie obróbki podłoża aluminiowego, zaliczyć można natomiast do błędów kształtu (falistość powstaje np.: w wyniku drgań obrabiarki). Ze względu na niewielką grubość anodowych powłok tlenkowych na aluminium, nie mają one większego wpływu na falistość powierzchni, na której są wytwarzane. Chropowatość i falistość powierzchni charakteryzuje się za pomocą szeregu parametrów i funkcji opisujących pojedynczy profil chropowatości powierzchni (2D) lub w ujęciu przestrzennym, czyli stereometrycznym (3D) [175-177]. W zastosowaniach tribologicznych decydujące znaczenie na zużycie, oprócz twardości, ma właśnie chropowatość powierzchni współpracujących materiałów. Z tego powodu, dobór warunków wytwarzania twardych powłok tlenkowych na aluminium powinien uwzględniać również optymalną (dla przeznaczonego skojarzenia) chropowatość uzyskiwanych powierzchni  $Al_2O_3$  [175-177].

Chropowatość powierzchni powłok tlenku aluminium uzyskiwanych elektrolitycznie zależy silnie od struktury geometrycznej podłoża Al tylko wówczas, gdy jej grubość jest porównywalna z dwukrotną wartością maksymalnej wysokości profilu chropowatości  $R_t$  [34]. W praktyce, SGP podłoża może mieć więc duży wpływ w przypadku cienkich powłok elektroizolacyjnych lub powłok przeznaczonych do ochrony antykorozyjnej. Grube i twarde powłoki tlenkowe znajdujące aplikacje w tribologii są natomiast mniej podatne na wpływ chropowatości podłoża, o ile nie wykazuje ono defektów np.: w postaci widocznych rys na powierzchni. Tym niemniej SGP anodowej powłoki tlenkowej jest jakby odzwierciedlaniem i wzmocnionym odbiciem SGP podłoża. Dlatego też dla uzyskania powłok tlenkowych o małej chropowatości powierzchni podłoże aluminiowe należy odpowiednio przygotować poprzez polerowanie mechaniczne lub/i elektrolityczne [178]. Jednakże pomimo niskiej chropowatości podłoża, uzyskiwana podczas anodowania twardego powłoka tlenkowa (ze względu na dużą grubość i stosowanie wysokich gęstości

prądowych) odznacza się znacznie większą chropowatością powierzchni niż powłoki wytwarzane metodami anodowego utleniania oraz większą od podłoża aluminium [179].

Na chropowatość powierzchni tlenku aluminium wpływają jego struktura, morfologia powierzchni oraz związane z nimi występowanie nano-, mikro- i nano-porowatości. Jak opisywano w rozdziale 2.3.2, struktura  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ulega zaburzeniom w miarę wzrostu powłoki. Zaburzenia struktury istotnie wzmaga też obecność wydzieleni obcych faz na granicach ziarn podłoża Al. Wywołuje to lokalnie nierównomierny wzrost  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dlatego też często grube powłoki oraz wytwarzane na stopach o niejednorodnej strukturze charakteryzuje większa chropowatość powierzchni. To wyjaśnia wyższą chropowatość anodowych powłok twardych. Przykładem są badania nad wpływem warunków anodowania twardego stopu EN AW-AlMg2 w kwasie szczawiowym na chropowatość uzyskiwanych powłok tlenkowych [35, 39] (rys. 30). W przedstawianym przykładzie zwiększenie gęstości prądowej przy zastosowaniu stałego czasu anodowania prowadzi - zgodnie z prawem Faradaya (wzór 1 str. 15) - do wzrostu grubości powłoki. Skutkuje to bardzo wyraźnym zwiększeniem wartości parametru  $R_a$  chropowatości powierzchni. Zmiana temperatury elektrolitu implikuje natomiast o wiele mniejszy i niejednoznaczny wpływ na wartość  $R_a$  chropowatości powierzchni powłok.



Rys. 30. Zależność parametru  $R_a$  chropowatości powierzchni APT od temperatury elektrolitu i gęstości prądu, dla czasu anodowania 4 h [35]

Opisywane wyniki badań w literaturze dowodzą najczęściej, iż wzrost temperatury wywołuje zazwyczaj wzrost chropowatości powierzchni anodowej powłoki tlenkowej (na rys. 30 od 2  $\text{A/dm}^2$  wzwyż) [39, 180]. Dlatego też zaleca się prowadzenie procesu przy silnym mieszaniu elektrolitu. Ponadto analiza nanochropowatości metodą AFM

powierzchni APT wskazuje, że zachowując stały ładunek podczas anodowania, wraz z wydłużeniem czasu procesu rośnie chropowatość uzyskiwanych powłok tlenkowych [178, 180]. Powyższe zależności wynikają z wpływu porowatości APT na zwiększenie chropowatości ich powierzchni. W wyższych temperaturach i przy dłuższych czasach anodowania występuje, jak to opisywano w rozdziale 2.3.2, wzrost porowatości powłok tlenku aluminium.

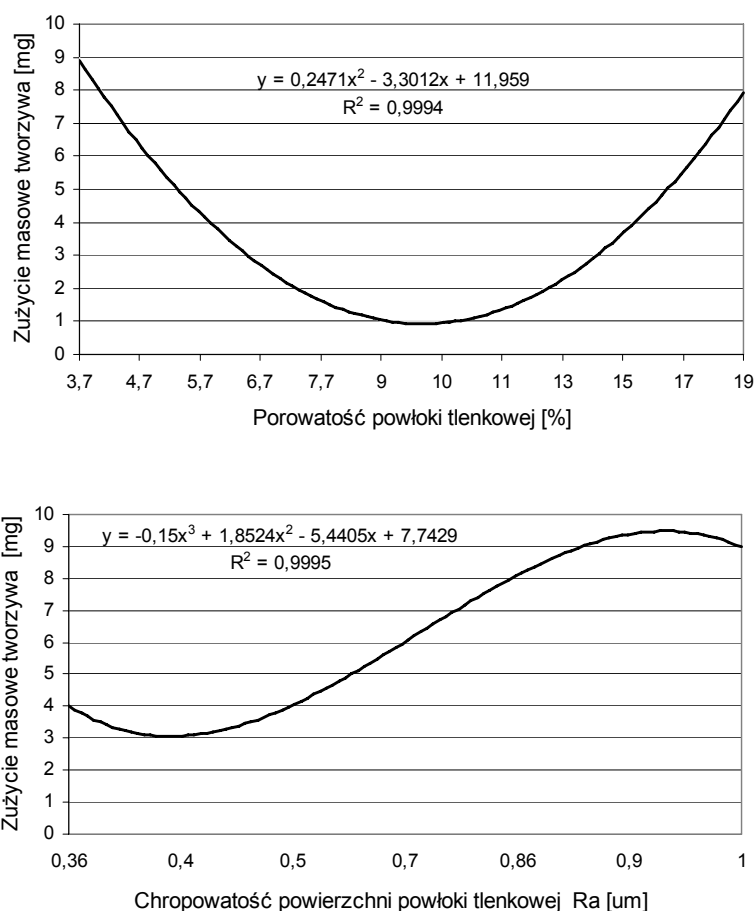
### **2.3.7. Właściwości tribologiczne anodowych powłok tlenkowych**

Powłoki tlenkowe na aluminium i jego stopach przeznaczone na skojarzenia tribologiczne otrzymuje się głównie metodą anodowania twardego, a w ostatnim czasie również metodami elektrolityczno-plazmowego oksydowania (PEO). W kinematycznych węzłach ślizgowych powłoki tlenkowe na aluminium mogą współpracować zarówno w skojarzeniach z ograniczonym smarowaniem (z metalami, polimerami i ceramikami) lub w warunkach tarcia technicznie suchego - z tworzywami sztucznymi. W obu przypadkach istotne jest zapewnianie trwałej warstwy granicznej ze środka smarowego [8, 181, 182]. Sprzyja temu wysoka porowatość warstw tlenkowych oraz duża różnorodność wielkości porów na powierzchni tlenku glinu. Znaczna porowatość powierzchniowa umożliwia bowiem wysoką retencję środka smarowego (skojarzenia z ograniczonym smarowaniem) lub - w przypadku współpracy bezsmarowej z polimerami - wytworzenie trwałego filmu polimerowego na powierzchni APT.

Odporność na zużycie tribologiczne anodowej powłoki tlenkowej zależy zarówno od warunków współpracy oraz od zastosowanego materiału przeciwpórnki, jak i od mikrotwardości, grubości i morfologii powierzchni APT. Jak opisywano w poprzednich rozdziałach tej pracy, właściwości anodowej powłoki tlenkowej zależą głównie od warunków procesu elektrolitycznego oraz rodzaju podłoża. Przykładowo, szczególnie wysoką odporność tribologiczną wykazują powłoki otrzymywane metodą anodowania twardego na stopach Al-Mg [183]. Jednakże najwyższą odporność na zużycie wykazują powłoki wytwarzane metodami elektrolityczno-plazmowego oksydowania, ze względu na ich zwartą budowę i bardzo wysoką mikrotwardość [74, 75 81, 184]. Wyniki badań publikowanych w literaturze wskazują na szczególną przydatność powłok wytwarzanych metodą PAO we współpracy tribologicznej ze stalami i ceramikami (ze względu na zbliżone właściwości wytrzymałościowe triboelementów). Natomiast podczas współpracy

tribologicznej bezsmarowej polimerów z powłoką tlenkową, metoda anodowania twardego wydaje się bardziej korzystna ze względu na szeroką możliwość modyfikacji morfologii powierzchni i chropowatości uzyskiwanych powłok tlenkowych oraz łatwość tworzenia filmu polimerowego.

W przypadku współpracy bezsmarowej tworzywo sztuczne – powłoka tlenkowa, powstający w wyniku przenoszenia materiału polimerowego na powierzchnię powłoki tlenkowej film polimerowy obniża współczynnik tarcia (głównie w przypadku tworzyw sztucznych modyfikowanych napełniaczami obniżającymi współczynnik tarcia) oraz wywołuje zmianę warunków współpracy tribologicznej pary ślizgowej miękkie tworzywo sztuczne - powłoka  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , na tarcie między jednakowymi materiałami - miękkim po miękkim. Taka zmiana charakteru współpracy tribologicznej prowadzi do zmniejszenia chropowatości anodowej powłoki tlenkowej oraz zmniejszenia nacisków i odkształceń w miejscach styku skojarzenia tworzywo sztuczne - APT. W konsekwencji pozwala to ograniczyć zużycie węzła tribologicznego [134].



Rys. 35. Wpływ porowatości i chropowatości powierzchni APT otrzymanej metodą anodowania twardego w elektrolicie SAS na zużycie masowe tworzywa TG15 [134]



Odporność na zużycie węzła polimer - powłoka tlenkowa zależy istotnie od porowatości, morfologii i chropowatości powierzchni APT - rys. 35 [134, 185]. Właściwościami tymi można sterować w szerokim zakresie poprzez zmianę warunków prądowych i temperaturowych procesu elektrochemicznego [134].

Równie istotne znaczenie ma właściwy dobór polimerowego partnera tribologicznego. W niesmarowanych węzłach ślizgowych tworzywo sztuczne - anodowa powłoka tlenkowa (APT), wymagane jest by tworzywo takie odznaczało się stabilnością wymiarową, odpornością chemiczną i termiczną, wysoką wytrzymałością mechaniczną, odpornością na pełzanie i ścieranie oraz niskim współczynnikiem tarcia. Najczęściej jako polimer w skojarzeniach ślizgowych stosowano tworzywa oparte na policzterofluoroetylenie (PTFE), wykazującym bardzo niski współczynnik tarcia (w pewnych warunkach nawet 0,01). Ze względu jednak na podatność PTFE na odkształcenia pod wpływem sił i niskie przewodnictwo cieplne obecnie stosuje się kompozyty na podstawie bardziej wytrzymałych mechanicznie tworzyw sztucznych, w których PTFE pełni rolę modyfikatora [134].

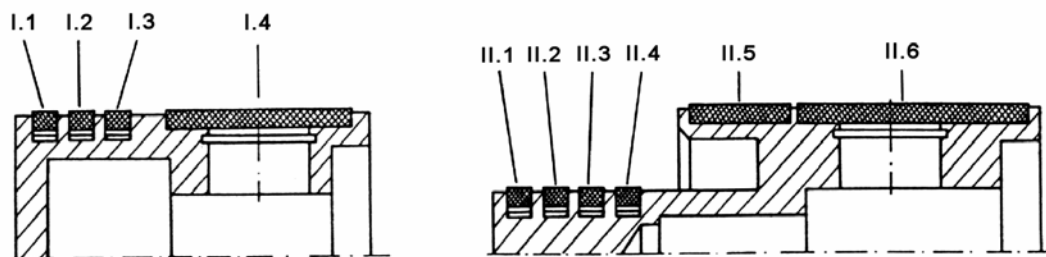
Poprawę w wyżej wymienionym zakresie uzyskuje się, stosując nisko-ścieralne tworzywa, np. PEEK i modyfikując je poprzez dodatki faz zbrojących w postaci płytek, włókien i drobin materiałów obniżających współczynnik tarcia (grafit, dwusiarczek molibdenu, PTFE) oraz zwiększających stabilność wymiarową i twardość (włókna szklane lub węglowe, drobin SiC, CuS) [194-196]. W kompozytach tego typu bardzo istotnie na uzyskiwane właściwości wpływają proporcje, kształt i rozmiary zastosowanych modyfikatorów. Nie bez znaczenia jest również ciężar cząsteczkowy polimeru bazowego [197, 198].

Twarde powłoki tlenkowe znajdują ograniczone aplikacje przemysłowe w węzłach kinematycznych maszyn i urządzeń. W skojarzeniach bezsmarowych są to głównie cylindry siłowników pneumatycznych lub sprężarek. Przykładem są badania eksploatacyjne sprężarek bezsmarowych typu HS11 i AB5/2 posiadających cylindry ze stopów aluminium EN AW-ALMg2 pokrytych twardą powłoką tlenkową, we współpracy ślizgowej z kompozytem na bazie PTFE (15 % grafitu i 2,5% dwusiarczku molibdenu) [8, 36-39]. Zoptymalizowane warunki wytwarzania powłoki tlenkowej umożliwiły uzyskanie twardej i grubej (60  $\mu\text{m}$ ), a przy tym o niewielkiej chropowatości powierzchni ( $R_a \cong 0,6 \mu\text{m}$ ) powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na aluminiowych gładziach cylindrów sprężarek. Podczas współpracy kompozytu TG15 z anodową powłoką tlenkową można wyróżnić 3 etapy:

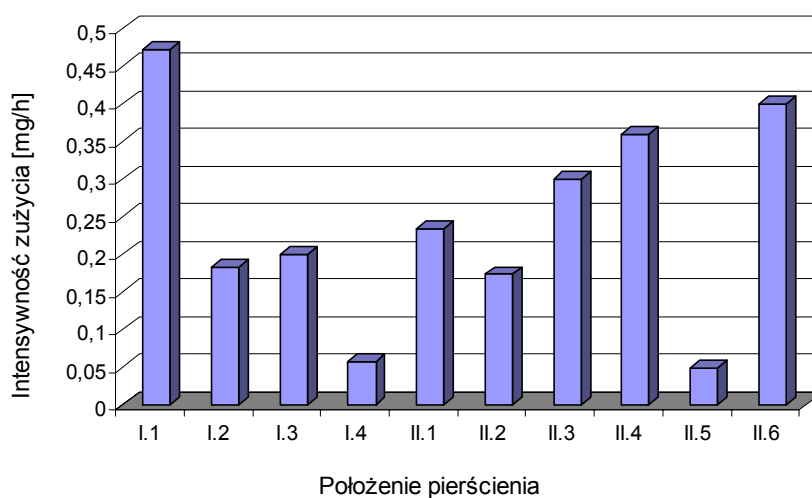
- I – pierwotny, w którym zachodzi intensywne zużywanie masowe tworzywa polimerowego oraz naniesienie cienkiego ( $1\div 2\text{ }\mu\text{m}$ ) filmu polimerowego na powierzchnie APT;
- II – wstępny, w którym zachodzi stabilizacja zużycia kompozytu na bazie PTFE oraz rozcieranie powstałego filmu polimerowego w wolne przestrzenie struktury geometrycznej powierzchni powłoki tlenkowej, co z kolei wywołuje zmniejszenie chropowatości jej powierzchni (do ok.  $R_a = 0,4\text{ }\mu\text{m}$ );
- III – zasadniczy, związanym ze stałym zanikiem filmu polimerowego powodującym bardziej intensywne zużywanie powłoki tlenkowej (do  $0,6\text{ }\mu\text{m}$  na 1000 km). W etapie zasadniczym zauważa się również ustabilizowanie intensywności zużycia kompozytu polimerowego i tylko nieznaczny spadek parametrów amplitudowych chropowatości powierzchni APT.

W wyniku współpracy tribologicznej pierścieni uszczelniających z APT ww. sprężarek, zaobserwowano również we wszystkich etapach wzrost nośności powierzchni (liniowego udziału nośnego) gładzi cylindrów sprężarek.

Badania eksploatacyjne dwustopniowej sprężarki bezsmarowej typu AB5/2-380 prowadzono również stosując jako pierścienie uszczelniające tworzywo PTFE modyfikowane 15% napelniaczem grafitu (TG15) [134, 186, 187]. Gładź cylindrów pokryto powłoką tlenkową, stosując nową metodę anodowania twardego w elektrolitach z dodatkami kwasów organicznych (elektrolit o nazwie SAS). Uzyskane wyniki zużycia pierścieni z tworzywa TG15 wykazały istotny (do 50%) spadek zużycia w stosunku do powłoki tlenkowej wytwarzanej seryjnie (standardowo w kwasie szczawiowym). Zauważono również znaczne różnice zużycia pierścieni w zależności od ich położenia na tłoku (a tym samym warunków współpracy ślizgowej). Konstrukcja agregatu AB5/2-380 posiada bowiem na pierwszym stopniu trzy pierścienie uszczelniające i jeden prowadzący, natomiast na drugim cztery pierścienie uszczelniające oraz dwa prowadzące (rys. 36).



Rys. 36. Rozmieszczenie i oznaczenie pierścieni tłokowych dwustopniowej sprężarki bezsmarowej AB5/2-380: I.1, I.2, I.3, II.1, II.3, II.4 – pierścienie uszczelniające; I.4, II.5, II.6 – pierścienie prowadzące. I- stopień pierwszy, II – stopień drugi sprężarki [187]



Rys. 37. Intensywność zużycia pierścieni tłokowych sprężarki AB5/2-380 po 300 h pracy; I- stopień pierwszy, II – stopień drugi sprężarki [187]

W pracy sprężarki AB5/2-380 występuje chwilowa zmiana nacisków i prędkości ślizgania ( $0 \div 1,38$  m/s). Na pierwszym stopniu ciśnienie tłoczenia wynosiło max. 0,4 MPa, tymczasem na drugim stopniu do 2 MPa i powodowało - po przeliczeniu naciski na pierścienie - od 1,5 MPa (pierścień II.1) do 0,15 MPa (pierścień II.4). Uzyskane wyniki badań wykazały znaczny wpływ występujących nacisków na intensywność zużywania pierścieni (rys. 37). Wskazuje na to spadek intensywności zużycia kolejnych pierścieni tłoka stopnia pierwszego. Zastosowanie tworzywa TG15 jako pierścieniu uszczelniających pierwszych stopni sprężarek bezsmarowych, gdzie naciski na pierścienie nie przekraczają 0,5 MPa jest więc bardzo korzystne. Natomiast wysokie naciski występujące na stopniu drugim, powodowały intensywne zużywanie pierścieni z tworzywa TG15, a także

niekorzystny wzrost intensywności ich zużywania na kolejnych pierścieniach, pomimo spadku ciśnienia [186].

Właściwości tribologiczne powłok tlenkowych na aluminium, wytwarzanych elektrolitycznie, można modyfikować również poprzez wprowadzanie w strukturę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substancji zmniejszających współczynnik tarcia lub zwiększających odporność na zużycie węzła tribologicznego. Jako modyfikatory kompozytów na osnowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stosuje się głównie metale, polimery oraz smary stałe wprowadzane w strukturę APT metodami elektrochemicznymi, CVD lub PVD [162, 185, 188-191]. Wśród smarów stałych metodami elektrochemicznymi osadza się w porach powłoki tlenkowej węgiel, dwusiarczek molibdenu oraz związki jodu. Uzyskiwane elektrolitycznie powłoki tlenkowe zawierające siarczki molibdenu wykazują nawet dwukrotne zmniejszenie współczynnika tarcia we współpracy bezsmarowej ze stalą. Również węgiel obecny w WW aluminium pozwala obniżyć współczynnik tarcia. Uzyskiwane metodami CVD na stopach Al-Si cienkie (1-3  $\mu\text{m}$ ) warstwy amorficznego węgla pozwalają obniżyć współczynnik tarcia we współpracy ze stalą nawet do 0,12. Powłoki kompozytowe ceramika - węgiel, przydatne tribologicznie, można także uzyskać na aluminium stosując metody PAO lub/i implantacje jonową [192, 193]. Na szczególną uwagę zasługują również nanorurki węglowe wytwarzane w porach anodowej powłoki tlenkowej poprzez polimeryzację nitrylu kwasu akrylowego oraz rozkład termiczny produktów polimeryzacji w wysokiej temperaturze [18]. Uzyskana w ten sposób powłoka kompozytowa APT- węgiel wykazuje trzykrotnie mniejszy współczynnik tarcia (0,25) we współpracy bezsmarowej ze stalą (w układzie kulka – dysk) niż „nienawęglana” anodowa powłoka tlenkowa. Wysoka temperatura karbonizacji może powodować jednak rekrystalizację podłoża ze stopu aluminium i drastyczne zmniejszenie jego właściwości mechanicznych.

## 2.4. Powłoki kompozytowe na osnowie anodowej powłoki tlenkowej

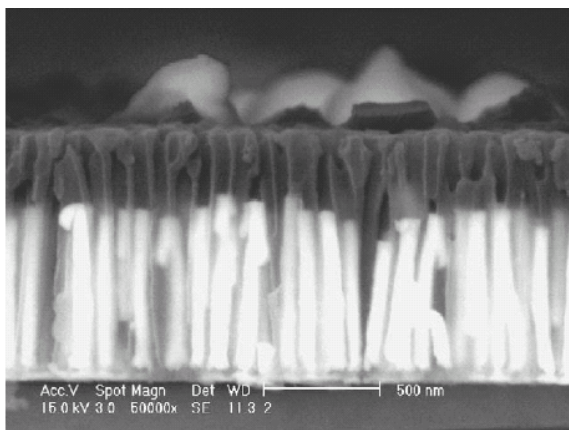
Poprawę właściwości mechanicznych aluminium i jego stopów można uzyskać wytwarzając na ich osnowie kompozyty (ALMC). Kompozyty te zawierają jako fazę zbrojącą płytki, cząstki lub włókna: grafitu, SiCrFe, CrFeC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{TiB}_2$ , SiC, TiC,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  [ 2-4, 6, 7, 185, 198, 199-201]. Kompozyty ALMC znajdują głównie zastosowanie jako korpusy maszyn, korbowody i wałki napędowe. W węzłach kinematycznych kompozyty ALMC stosowane są rzadziej i w ograniczonym zakresie, (np.: jako cylindry i tłoki silników spalinowych, tarcze w układach hamulcowych pojazdów samochodowych i w kolejnictwie [2, 202, 203]), co wynika – z punktu widzenia hipotezy tarcia Bowdena [185] – z niewłaściwego stanu ich WW.

Poprawę w tym zakresie uzyskuje się modyfikując warstwę wierzchnią aluminium poprzez wytworzenie na jej powierzchni powłoki tlenkowej. Zastosowanie jednorodnej WW (w postaci APT) wywołuje jednak skokową zmianę własności fizyko-chemicznych w stosunku do materiału podłoża – co może być przyczyną spadku trwałości i większej awaryjności węzłów kinematycznych. Wytwarzana na aluminium metodami elektrolitycznymi anodowa powłoka tlenkowa, ze względu na swą porowatą strukturę, umożliwia wykorzystanie jej jako bazy (osnowy) powłoki kompozytowej. Z punktu widzenia tribologii, powłoki kompozytowe na bazie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wytworzone elektrolitycznie na aluminium, wydają się szczególnie przydatne – z uwagi na ich dobrą przyczepność do podłoża, dużą twardość oraz grubość [185, 204]. Ponadto uzyskiwana metodą anodowania twardego powłoka tlenkowa, dzięki swej strukturze, umożliwia uzyskanie kompozytów gradientowych, które zapewniają najwyższą trwałość i niezawodność warstw wierzchnich elementów maszyn. Warstwy gradientowe są najlepszym rozwiązaniem technologicznym, gdyż charakteryzują się liniową zmianą właściwości fizycznych i składu chemicznego od powierzchni do rdzenia materiału [11, 205]. Materiały gradientowe (ang. Functionally Gradient Materials- FGMs) na bazie tlenku glinu uzyskuje się głównie metodą spiekania lub natryskiwania plazmowego [206, 207].

Powłoki kompozytowe na bazie APT uzyskuje się wieloma metodami: elektrochemiczną, CVD, PVD, poprzez platerowanie oraz ich różnymi odmianami. Często stosuje się także wieloetapowe otrzymywanie powłok kompozytowych -typu duplex [191, 193].

Jak pisywano już w rozdziale 2.3.7, jako modyfikatory kompozytów na osnowie APT stosuje się głównie metale (Ni, Cu, Cr, Sn, Pd, Co, Ag), polimery oraz smary stałe [12, 54, 162, 185, 188-191, 208, 209].

Metale osadza się w porach powłoki tlenkowej metodami redukcji elektrochemicznej, CVD oraz implantacji jonowej - w celach dekoracyjnych, zmian właściwości optycznych, wzrostu odporności na korozję lub uzyskania katalizatorów chemicznych [204, 12, 210, 151]. W procesach elektrochemicznych wykorzystywane są w tym celu m. in. metody katodowej redukcji i anodowania impulsowego – rys. 38 [13, 210]. Wbudowanie w strukturę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  metali o cechach ferromagnetycznych (nikiel, kobalt, żelazo) umożliwia uzyskanie materiałów kompozytowych o ciekawych właściwościach magnetycznych [54].



Rys. 38. Struktura kompozytu APT+Pd uzyskanego elektrochemicznie metodą impulsową [13]

Powłoki kompozytowe APT + metal znajdują również zastosowanie w tribologii [185, 204, 211], w szczególności we współpracy z metalami. Jako przykład można podać powłokę APT+Ni opracowaną w Zakładzie Badań Warstwy Wierzchniej UŚ, który ułatwia współpracę ślizgową w warunkach ograniczonego smarowania z żeliwem.

Wysoka zdolność sorpcji powłoki tlenkowej umożliwia wprowadzenie w strukturę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wielu związków organicznych [18, 153, 167, 212-214], które mogą następnie być poddane procesowi polimeryzacji lub pirolizy [18, 214-216]. Przykładem są wspomniane w poprzednim rozdziale nanorurki węglowe wytwarzane poprzez długotrwałe (do 24 h) nasączenie związkami organicznymi (np. acetylenem) powłok tlenkowych o celowo zwiększonych średnicach porów. Zaabsorbowane w strukturze APT związki organiczne poddawane są następnie rozkładowi termicznemu w temperaturach  $550\div 650^\circ\text{C}$  z wydzieleniem węgla [215, 216]. Wysokiej sorpcji kwasów wewnątrz porów  $\text{Al}_2\text{O}_3$

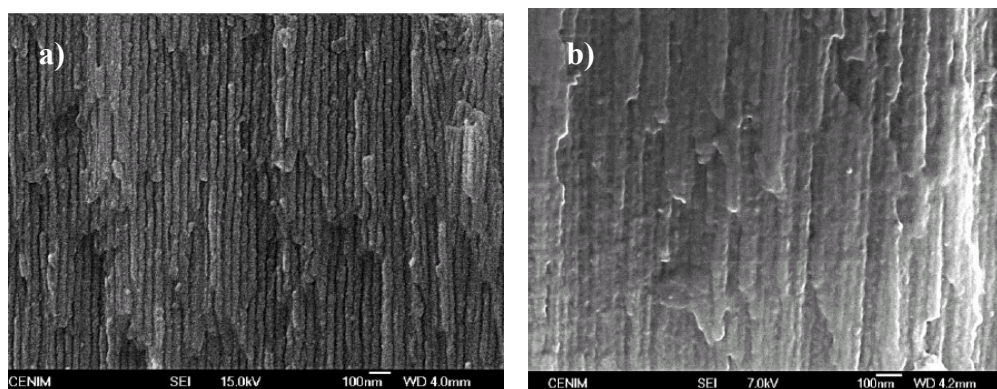
sprzyja fakt, iż wiele związków (np. zawierających grupy karboksylowe) tworzy w kontakcie z czystym aluminium, jego tlenkami i ich uwodnionymi odmianami - wiązania Al-C [212-214]. Nanorurki węglowe na uzyskuje się również na wykorzystując ku temu proces chemicznego osadzania węgla z fazy gazowej w porach APT [217-210]. Wysoka temperatura ww. procesów (powyżej 650° C) uniemożliwia zastosowanie tak uzyskanych kompozytów bezpośrednio na aluminium. Z tego powodu najczęściej APT jest wykorzystywana jedynie jako matryca do uzyskiwania nanorurek węglowych, mających zastosowanie w katalizie chemicznej lub jako materiały elektrodowe [151].

Niektórzy badacze twierdzą, że w strukturę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  można wprowadzać również polimery niskotarciowe oraz biopolimery [189, 221, 222]. Silnie hydrofobowy poliuretan PU wytwarza się na osnowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nasączonej roztworem kwasu tetrahydrofoliowego i napromieniowanie lampą podczerwoną. PTFE wprowadza się w anodową powłokę tlenkową wieloma metodami, z których większość jest chronionych prawami patentowymi [221]. Jedną z technologii jest impregnacja APT policzteroflooroetylenem przy wykorzystaniu ultradźwięków – opisywana w pracy Hui Wanga [19]. Uzyskana w ten sposób powłoka kompozytowa zapewnia obniżenie współczynnika współpracy ślizgowej bezsmarowej ze stałą do 0,25.

## 2.5. Uszczelnianie powłok tlenkowych

### 2.5.1. Mechanizm uszczelniania

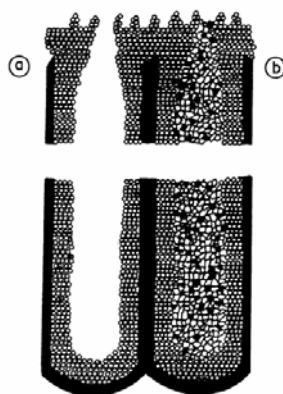
Wiele agresywnych substancji (gazowych i ciekłych) może penetrować pory tlenku glinu uzyskanego elektrochemicznie, a cienka warstwa barierowa na dnie porów nie stanowi dostatecznej ochrony antykorozyjnej [17]. Uszczelnianie anodowych powłok tlenkowych wytwarzanych na aluminium, jest zabiegiem zapewniającym uzyskanie odpowiednich efektów ochrony podłoża Al przed korozją. Uszczelnianie polega na zasklepieniu porowatej, łatwo adsorbującej powłoki tlenkowej, co zabezpiecza przed zewnętrznym działaniem czynników natury fizycznej i chemicznej nie tylko metal podłoża, ale i ewentualnie zaabsorbowany barwnik lub osadzony w porach  $\text{Al}_2\text{O}_3$  składnik kompozytu [17, 45].



Rys. 39. Struktura anodowej powłoki tlenkowej przed (a) i po uszczelnianiu w gorącej wodzie (b) [223]

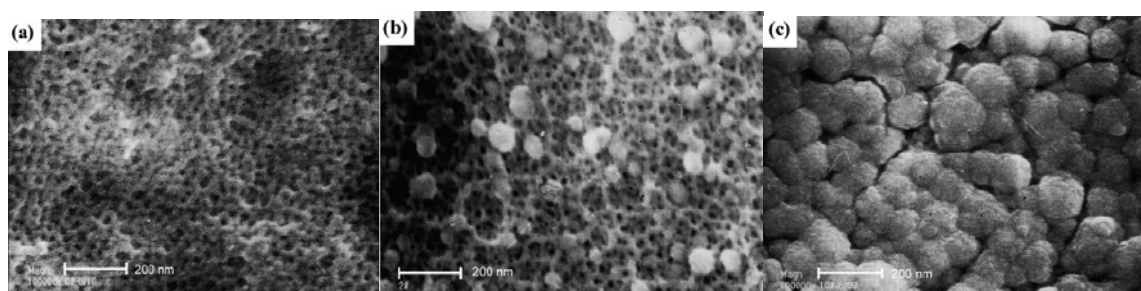
Podczas chemicznego uszczelniania warstwa tlenkowa przemienia się w uwodnione postacie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , głównie bemit  $\gamma\text{-AlOOH}$  lub hydrargilit  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ . Badania termodynamiczne wskazują, iż hydrargilit powstaje w niskiej temperaturze, natomiast bemit powyżej  $80^\circ\text{C}$  i jest bardziej odporny chemicznie. Reakcja przemiany jest związana z równoczesnym pęcznieniem ścianek komórek tlenku glinu i zmianami w sieci krystalicznej (rys. 39) - na skutek ich uwodnienia, które prowadzą do zamknięcia porów (rys. 40) i wytworzenia gładkiej powierzchni [13, 17, 41, 223, 224]. Zmiana chropowatości powierzchni w wyniku uszczelniania zależy jednak w dużym stopniu od rodzaju materiału podłoża i metody uszczelniania [225]. Krótko prowadzony, lecz wysokotemperaturowy proces uszczelniania (kilka minut), może prowadzić do znacznego rozwinięcia powierzchni i wytworzenia na niej pseudobemitowej subwarstwy [223].





Rys. 40. Schemat przedstawiający zasklepianie anodowej powłoki tlenkowej (a) w wyniku uszczelnienia (b) [65].

Na skuteczność uszczelnienia powłoki, mają wpływ czas operacji (rys. 41), temperatura i pH kąpielii uszczelniającej. Powłoki tlenkowe są higroskopijne i zdolne do absorbowania znacznej ilości wody. W miarę zwiększania temperatury proces ten staje się coraz bardziej nieodwracalny, a powyżej  $70^{\circ}\text{C}$  reakcja jest już nieodwracalna. Proces uszczelniania najwłaściwiej przebiega w kąpielach, których pH jest zawarte w granicach 5,5 - 6,5 o niskiej zawartości soli wapnia i magnezu. Przy niższych wartościach pH następuje całkowite uszczelnienie i częściowe nadtrawienie powłoki. W kąpielach bardziej alkalicznych powierzchnia powłoki staje się mniej wytrzymała mechanicznie. W operacji uszczelniania zaleca się więc stosowanie wody destylowanej [41, 45, 224].



Rys. 41. Wpływ czasu uszczelnienia na skuteczność zasklepienia porów powłok tlenkowych. Morfologia powierzchni powłok uzyskanych w roztworze kwasu siarkowego: a) przed uszczelnianiem, b) po 30 min uszczelnianiu w soli niklu, c) po 180 min uszczelnianiu w soli niklu [226]

Proces uwodnienia tlenków może przebiegać z różną szybkością. Uszczelnianie przebiega tym szybciej im wyższa jest temperatura. Zwykle uszczelnianie przeprowadza się w temperaturze nie niższej niż  $95^{\circ}\text{C}$ . W temperaturach bliskich  $200^{\circ}\text{C}$  proces ten

przebiega bardzo szybko w pierwszych 2 minutach, po czym wyraźnie jego tempo maleje niezależnie od składu kąpieli. Czas uszczelniania zależy też od składu elektrolitu, grubości powłoki tlenkowej oraz rozmiarów porów powłoki anodowej, a - co za tym idzie - warunków procesu anodowania [41, 45, 65].

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem gęstości prądowej i napięcia anodowania, czas uszczelniania wydłuża się. Wyższe anodowe gęstości prądu sprzyjają jednak lepszej jakości (większej odporności korozyjnej) powłok po uszczelnieniu, ze względu na mniejsze rozmiary porów [17]. Natomiast dla tych samych parametrów prądowych i temperaturowych decydujące znaczenie ma skład elektrolitu. Badania składu chemicznego powłok tlenkowych wskazują, że mogą one sorbować znaczne ilości kwasów, np. do 15% kwasu siarkowego i 8% szczawowego, co przekłada się na szybkość procesu uszczelniania [41, 45, 65].

Choć proces uszczelniania jest już w zasadzie opanowany, istnieje jeszcze wiele zagadnień nie do końca wyjaśnionych, wymagających dalszych badań i analiz. Głównym problemem jest przedstawienie rzeczywistych reakcji zachodzących w strukturze tlenku aluminium, zależności między nimi oraz warunkami uszczelniania jak i procesu anodowania.

### **2.5.2. Metody uszczelniania powłok tlenkowych**

Fizyczne metody uszczelniania porów powłoki sprowadzają się do impregnowania powłoki tlenkowej organicznymi substancjami, takimi jak lakiery, woski, parafina, oleje schnące. Najczęściej jednak powłoki uszczelnia się metodami chemicznymi, które opierają się na obróbce termicznej lub tzw. „zimnym uszczelnianiu” w roztworach soli [45].

Wśród najpowszechniej stosowanych metod uszczelniania poprzez obróbkę termiczną (uszczelniania „na gorąco”) należy wyróżnić:

#### **a) Uszczelnianie we wrzącej wodzie**

Uszczelnianie we wrzącej wodzie to najprostszy sposób zasklepiania chemicznego porów tlenków  $Al_2O_3$ , głównie stosowany do uszczelniania warstw barwionych powłokami organicznymi. Zaletą tej metody jest jej ekologiczność, w przeciwieństwie do innych - wykorzystujących wiele trujących substancji. Metoda ta pozwala również uzyskać duży

wzrost odporności elektrycznej powłoki tlenkowej. Czas uszczelniania warunkuje głównie grubość powłoki i wynosi 2 min/ $\mu\text{m}$  grubości [17, 45].

Wyroby po anodowaniu dobrze opłukane w wodzie o temp. 60° C (w celu usunięcia pozostałości elektrolitu) i wysuszone (w temp. pokojowej, a następnie przez 10 min w temp. 90 – 100° C) zanurza się w kąpeli uszczelniającej. Przedmioty barwione na zimno wcześniej płucze się w zimnej wodzie i uszczelnia wstępnie w parze wodnej. Po uszczelnieniu ponownie płucze się w bieżącej wodzie i suszy [41, 45].

Wadą metody jest konieczność zapewnienia czystości kąpeli uszczelniającej (niektóre jony z powłoki tlenkowej przechodzą do kąpeli uszczelniającej i zmieniają jej pH) i duże koszty energetyczne procesu uszczelniania.

#### b) Uszczelnianie w parze wodnej

Uszczelnianie w parze wodnej jest również metoda ekologiczną. Proces przeprowadza się w nasyconej parze wodnej o temperaturze od 100 do 220° C w zamkniętych naczyniach, przy odpowiednio zwiększonym ciśnieniu. Metodę tę stosuje się głównie do uszczelniania powłok tlenkowych wewnątrz zbiorników, cystern i rur. Metoda ta zapewnia kilkukrotny wzrost szybkości uszczelniania przy braku konieczności kontroli pH elektrolitu (gdyż stosuje się parę wodną), wymaga jednak droższego oprzyrządowania. Powłoki po uszczelnieniu w parze wodnej wykazują jednak mniejszą twardość w wyniku znacznie większego stopnia uwodnienia – większej zawartości fazy  $\gamma\text{-AlOOH}$  [17, 41, 45].

#### c) Uszczelnianie w roztworach soli niklu i kobaltu

Metoda ta daje dobre wyniki, szczególne dla powłok barwionych. Charakteryzuje ją większa szybkość reakcji w porównaniu z uwodnieniem w gorącej wodzie oraz skuteczne zapobieganie odbarwianiu przez wytrącanie wodorotlenków niklu i kobaltu. Powłoki po uszczelnieniu w solach niklawych i kobaltowych są bardziej elastyczne niż w gorącej wodzie. Dodatek kwasu borowego w roztworze działa buforująco, ułatwiając utrzymanie stałego pH (5,6 – 6). Kwasowość wstępnie regulujemy poprzez dodatki kwasu octowego (elektrolity alkaiczne) lub roztworem wodorotlenku amonowego (elektrolity kwaśne). Proces uszczelniania przebiega do końca już po czasie 20 minut w temperaturze 97 ÷ 100° C [41, 45]. Zawartość poszczególnych składników kąpeli:

octan niklawy	5,5 g,
octan kobaltawy	1,0 g
kwasy borowy	8,5 g,
woda destylowana	1,0 l.

Proces ten można prowadzić również w nieco zmienionym składzie kąpieli uszczelniającej, w czasie do 25 minut i w temperaturze 85 - 95° C [17].

Aby uniknąć osadzania się nalotu soli glinowych na powierzchni powłoki należy stosować 0,5 – 2% dodatek zwilzacza. Sole niklu są jednak alergogenne i w związku z tym metoda ta ma ograniczone zastosowanie [17].

#### d) Uszczelnianie w roztworach soli sodowych

Uszczelnianie w roztworach dwuchromianu sodowego (ew. potasowego) prowadzi się w środowisku alkalicznym o pH 8÷9 w temp. 95÷100° C w czasie 30÷60 minut, przy stężeniu  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  50 g/l. Roztworem nie wolno uszczelniać powłok barwionych, a sam elektrolit nie powinien zawierać kwasu siarkowego. Zaabsorbowany dwuchromian zwiększa odporność powłoki na korozję, gdyż działa jako inhibitor. Ze względu na toksyczność dwuchromianu sodowego obecnie metoda ta jest rzadziej stosowana [41, 45, 227, 228].

Uszczelnianie w roztworach siarczanu sodowego prowadzi się przy stężeniu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  200g/l i pH roztworu 6÷7, regulowanego dodatkiem roztworu sody w czasie 30 do 60 minut. Temperatura uszczelniania to: 98÷100° C.

Uszczelnianie można również prowadzić w 20% roztworach krzemianu sodowego przy bardzo wysokim pH = 11. Proces prowadzi się w krótkim czasie (ok. 10 minut) w temperaturze 85° C [8].

#### e) Uszczelnianie w solach lantanowców

Uszczelnianie w solach lantanowców należy do najnowszych technologii. Wykorzystuje się tu głównie roztwory soli ceru [227, 229]. Jedną z metod opartych na solach Ce jest tzw. proces Ce-Mo, w którym uszczelnianie prowadzi się we wrzącym roztworze  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , następnie przeprowadza się kolejne anodowanie w roztworze  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  i ponowne uszczelnianie, tym razem w roztworze  $\text{CeCl}_3$ . Inną metodą jest uszczelnianie w roztopionej soli  $\text{NaCl-SnCl}_2\text{-CeCl}_3$  w temperaturze 200° C prze 2 h.

W roztworach soli  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  o stężeniu 5 g/l oraz dodatku 0,5 g/l  $\text{H}_2\text{O}_2$  można natomiast przeprowadzać uszczelnianie w temperaturach pokojowych w czasie kilku godzin. Metoda ta daje szczególnie dobre wyniki ochrony antykorozyjnej powłok anodowanych w roztworach kwasu siarkowego [227].

Proces zimnego uszczelniania jest znany od lat 80-tych XX wieku [166, 17, 228]. Uszczelnianie prowadzi się w 3,5 % roztworach fluorku niklu z dodatkami różnych alkoholi (do 5%) w czasie 5 do 15 minut, w temperaturach  $30\div 50^\circ\text{C}$ . Wynikiem tego jest znaczne zmniejszenie twardości uszczelnionej powłoki, gdyż uwodnienie w tej temperaturze wiąże się z pojawieniem się jedynie fazy  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ . Zaletą natomiast są: znaczne obniżenie kosztów energetycznych, czasu procesu oraz ilości operacji technologicznych [166, 228, 230].

Tabela 14. Zużycie masowe powłok uszczelnianych różnymi metodami [17, 230]

Warunki uszczelniania	Zużycie masowe [mg/10000 cykli]	Odchylenie standardowe zużycia masowego [mg/10000 cykli]	Grubość [ $\mu\text{m}$ ]	Odchylenie standardowe grubości [ $\mu\text{m}$ ]
Powłoka nieuszczelniana	8,4	2,3	50,8	0,8
Octan niklawy, $90^\circ\text{C}$	15	4,4	51,1	1,2
Krzemian sodowy, $85^\circ\text{C}$	9,2	2,0	53,0	1,6
Wrząca woda, $100^\circ\text{C}$	19,8	6,5	50,0	1,6
Dwuchromian sodowy, $95^\circ\text{C}$	9,8	3,7	52,6	1,8
Fluorek niklu, $30^\circ\text{C}$	11,5	2,5	51,4	0,8

Z pośród wymienionych metod uszczelniania chemicznego, najlepsze efekty ochrony antykorozyjnej zapewnia uszczelnianie w octanie niklawym. Uszczelnianie w chromianach lub krzemianach sodowych zapewnia zarówno dobrze efekty antykorozyjne jak i dobrą odporność na zużycie tribologiczne oraz wysoką mikrotwardość. Metody te nie są jednak obojętne dla środowiska. Problem ten rozwiązuje uszczelnianie w gorącej wodzie lub parze wodnej, ale negatywnym efektem w tych przypadkach jest obniżenie odporności na zużycie tribologiczne. Metody te nie są również zalecane przy jednoczesnym barwieniu APT. Niskie koszty procesu i jego krótki czas umożliwia metoda „zimnego uszczelniania”

we fluorku niklu. Ceną w tym przypadku jest dość niska odporność na ścieranie. Większość metod uszczelniania zapewnia niewielki wzrost mikrotwardości (do 10%) przy równoczesnym spadku odporności na zużycie tribologiczne (do 50%) tab. 14. Efekt ten jest związany ze wzrostem gęstości powłoki, wywołany pojawieniem się bemitu wypełniającego pory  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wzrostowi gęstości APT towarzyszy zwykle również wzrost jej grubości po uszczelnieniu – tab. 14. [17, 46, 230].

## **2.6. Analiza bibliografii**

Przedstawiony przegląd bibliograficzny zawiera ponad 230 pozycji (krajowych i zagranicznych) poruszających tematykę metod wytwarzania powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na aluminium i jego stopach, ze szczególnym uwzględnieniem kształtowania właściwości powłok otrzymywanych na Al metodami elektrolitycznymi. Część bibliograficzna zawiera również charakterystykę właściwości anodowych powłok tlenkowych na aluminium, sposobów modyfikacji tych właściwości oraz możliwe zastosowanie praktyczne APT, zwracając szczególnie uwagę na aplikacje w tribologii. W powyższym przeglądzie przedstawiono również dostępne w literaturze metody modyfikacji powłok tlenkowych, uzyskiwane poprzez wytwarzanie na ich podstawie powłok kompozytowych lub wykorzystywanie struktury APT jako matrycy dla wytwarzania nowych materiałów o strukturze w skali nano.

Jednym z głównych problemów technicznych jest wytworzenie przydatnej tribologicznie warstwy powierzchniowej na aluminium, zapewniającej małe opory ruchu we współpracy tribologicznej bezsmarowej z polimerami, przy dużej odporności na zużycie węzła tribologicznego. Rozwiązaniem jest powłoka tlenkowa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzana na aluminium metodą anodowania twardego. Metoda ta umożliwia wytworzenie grubych, twardych i odpornych na zużycie tribologiczne warstw powierzchniowych na aluminium. Powłoki uzyskiwane metodą anodowania twardego znajdują zastosowanie m. in. w węzłach kinematycznych siłowników pneumatycznych i sprężarek bezsmarowych (patrz rozdział 2.3.7), w których jako pierścienie uszczelniające stosuje się tworzywa sztuczne modyfikowane PTFE, grafitem, dwusiarczkiem molibdenu lub/i włóknami węglowymi. Dobór tworzywa sztucznego jest więc równie ważny, jak uzyskanie przydatnej tribologicznie powłoki tlenkowej. Stosowane dotychczas (np. w sprężarce bezsmarowej dwustopniowej AB5/2-380) tworzywa sztuczne oparte na osnowie PTFE charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie we współpracy ślizgowej bezsmarowej

z APT - jedynie przy niewielkich ciśnieniach tłoczenia (0,4 MPa). W przypadku wyższych ciśnień (1÷2 MPa), panujących przykładowo na wyższych stopniach sprężania, konieczne jest zastosowanie bardziej wytrzymałych mechanicznie tworzyw sztucznych.

Powłoki tlenkowe wytwarzane na aluminium metodą elektrolitycznego anodowania plazmowego (MAO) również charakteryzują się bardzo dużą mikrotwardością oraz odpornością na zużycie. Wyniki badań publikowanych w literaturze wskazują na szczególną przydatność powłok wytwarzanych metodą MAO we współpracy tribologicznej ze stalami i ceramikami. Natomiast duża różnica mikrotwardości tych powłok w stosunku do tworzyw sztucznych oraz niewielka możliwość modyfikacji morfologii i chropowatości powierzchni wytwarzanych metodą MAO powłok tlenkowych – nie zapewniają ich dobrej współpracy tribologicznej z polimerami.

Twarde powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na aluminium można uzyskać także metodami CVD i PVD. Metodami CVD nie można wytwarzać wystarczająco grubych powłok (dla zastosowań tribologicznych). Natomiast zarówno metody PVD jak i CVD wymagają stosowania wysokich temperatur (jak na aluminium), co często nie pozwala na osadzenie powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na podłożu aluminiowym. Powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzane metodami CVD i PVD charakteryzują się także mniejszą adhezją do podłoża niż powłoki wytwarzane metodami elektrolitycznymi.

Najlepszym rozwiązaniem technologicznym dla zapewnienia trwałości i niezawodności węzłów kinematycznych maszyn są warstwy i powłoki gradientowe, charakteryzujące się płynną zmianą właściwości mechanicznych, struktury i składu chemicznego od rdzenia warstwy (lub podłoża powłoki) do powierzchni. Powłoki takie można uzyskać wykorzystując amorficzną strukturę APT jako bazę (osnowę) dla kompozytowych warstw powierzchniowych na aluminium. Dla poprawy właściwości tribologicznych APT, jak przedstawia zgromadzona w przeglądzie bibliograficznym literatura, najkorzystniej jest osadzać w porach amorficznego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  metale lub środki smarowe (np.: grafitu, amorficzny węgiel, dwusiarczki molibdenu). Obniżenie współczynnika tarcia APT we współpracy tribologicznej z próbkami z metali lub tworzyw sztucznych, w sposób szczególnie zapewnia wytworzenie na powierzchni lub osadzenie w porach powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  węgla. Dotychczas, aby wprowadzić węgiel w strukturę APT, stosowano metody CVD lub pirolizę związków organicznych w temperaturach 550÷650° C, co wiązało się z wysokimi kosztami ww. procesów oraz możliwością rekryształizacji podłoża.

Niewielki wzrost zawartości węgla w strukturze anodowej powłoki tlenkowej można uzyskać, jak podaje literatura, wykorzystując ku temu proces uszczelniania „na gorąco” (obróbki termicznej w wodzie, parze wodnej lub roztworach soli).

Analiza przeglądu bibliograficznego pozwala wysnuć wniosek, iż dla poprawy własności tribologicznych anodowych powłok tlenkowych współpracujących z tworzywami polimerowymi (w węzłach kinematycznych sprężarek bezsmarowych i siłowników pneumatycznych), najlepszym rozwiązaniem jest wytworzenie na bazie (osnowie) APT gradientowych warstwy powierzchniowych o zwiększonej zawartości węgla. Wytworzenie takiej gradientowej warstwy na Al korzystnie jest przeprowadzić, wykorzystując ku temu metodę chemicznego uszczelniania anodowych powłok tlenkowych, ze względu na temperaturę procesu uszczelniania, która jest mniejsza od temperatury rekrytalizacji Al i jego stopów. Proces uszczelniania prowadzić może do obniżenia odporności na zużycie, dlatego powinien być prowadzony w warunkach, w których nie dojdzie do dużego hydratyzowania anodowej powłoki tlenkowej. Uszczelnianie najlepiej więc przeprowadzić, poprzez obróbkę termiczną w roztworach związków o dużej zawartości węgla w skróconym (niż standardowo) czasie. Zwiększeniu zawartości składnika kompozytowego w strukturze APT sprzyjają: duża porowatość i duże średnice porów. Z tego względu korzystnie jest zoptymalizować warunki wytwarzania osnowy dla kompozytowej warstwy gradientowej, by uzyskać dużą porowatość osnowy (przy zachowaniu dużej mikrotwardości), a w efekcie – dużą zawartość węgla na powierzchni i w strukturze kompozytowej warstwy gradientowej.

Optymalizacji właściwości materiału osnowy sprzyja dobór podłoża aluminiowego, na którym wytwarza się dobre-jakościowo anodowe powłoki tlenkowe. Wyniki prac naukowych wskazują, iż najlepszymi właściwościami charakteryzują się APT wytwarzane na podłożach ze stopów Al-Mg, szczególnie na stopie EN AW-ALMg2.

Wyniki badań, przedstawione w tym przeglądzie bibliograficznym, wskazują również na problem doboru bardziej wytrzymałego mechanicznie i jednocześnie niskościeralnego tworzywa sztucznego - niż stosowane dotychczas w sprężarkach bezsmarowych tworzywa oparte na PTFE - jako partnera tribologicznego dla anodowych powłok tlenkowych na aluminium.



### **3. Część badawcza**

#### **3.1. Teza i cel pracy**

Tezę i cele pracy postawiono w wyniku głębokiej analizy literatury poświęconej metodom wytwarzania, właściwości powłok tlenkowych na aluminium, a także możliwości uzyskania na ich osnowie materiałów kompozytowych znajdujących aplikacje w tribologii.

##### **Teza pracy**

Na bazie tlenku glinu można uzyskać materiał kompozytowy o gradientowej zmianie zawartości węgla lub jego związków, zapewniającej płynną zmianę własności mechanicznych od powierzchni do podłoża oraz korzystną zmianę właściwości tribologicznych w niesmarowanych węzłach tarcia maszyn roboczych, wykorzystując proces uszczelniania warstw tlenkowych w kwasach organicznych.

##### **Cele pracy**

1. Wytworzenie bazy dla kompozytowego materiału gradientowego na aluminium w postaci porowatej warstwy tlenkowej. Warstwa taka powinna cechować się dużą mikrotwardością, niską ścieralnością, dostateczną grubością i znaczną porowatością powierzchniową.
2. Dobór partnera tribologicznego dla wytworzonej warstwy bazowej w postaci tworzywa sztucznego.
3. Uzyskanie węglowej warstwy gradientowej na bazie tlenku glinu poprzez obróbkę cieplno-chemiczną (uszczelnianie „na gorąco”) warstwy bazowej z wydzielaniem składników kompozytowych w postaci węgla lub jego związków. Dobór optymalnych warunków procesu.
4. Weryfikacja własności tribologicznych gradientowej warstwy węglowej w niesmarowanych węzłach ceramika - tworzywo sztuczne, w warunkach odpowiadających pracy elementów: tłok - cylinder sprężarek bezsmarowych.

### 3.2. Zakres i plan pracy

Zakres pracy doktorskiej obejmował: wytworzenie osnowy dla kompozytowego materiału gradientowego na aluminium, w warunkach zapewniających wysoką sorpcję składnika kompozytowego (węgla lub jego związków), zabudowanie węgla na powierzchni i w strukturze APT metodą uszczelniania chemicznego oraz ocenę właściwości tribologicznych wytworzonej gradientowej warstwy węglowej w skojarzeniu bezsmarowym z tworzywami sztucznymi, a także badania składu chemicznego, struktury, morfologii i własności mechanicznych kompozytowej gradientowej warstwy węglowej na bazie tlenku glinu. Jako podłoże autor zastosował stop aluminium EN AW-ALMg2, ze względu na jego dobrą podatność na anodowe utlenianie i dużą wytrzymałość mechaniczną. Dobór partnera tribologicznego (dla gradientowej warstwy węglowej) w postaci tworzywa sztucznego obejmował testy tribologiczne w warunkach (naciski i prędkości ślizgania) odpowiadających pracy węzłów kinematycznych (cylinder-pierścienie uszczelniające) sprzężarek bezsmarowych.

Plan pracy doktorskiej wynikał bezpośrednio z założonych celów pracy oraz przyjętego zakresu pracy i obejmował:

1. Wytworzenie optymalnej bazy (osnowy) dla kompozytowego materiału gradientowego na aluminium.
  - a. Anodowanie twarde stopu EN AW-ALMg2 w elektrolitach wieloskładnikowych.
  - b. Badania mikrotwardości, grubości i morfologii powierzchni wytworzonych powłok tlenkowych.
2. Dobór optymalnego partnera tribologicznego dla wytworzonej powłoki bazowej w postaci tworzywa sztucznego.
  - a. Badania tribologiczne skojarzeń tworzywo TG15 – APT na stanowisku T01-M.
  - b. Badania tribologiczne skojarzeń tworzywo PEEK/BG – APT na stanowisku T01-M.
  - c. Badania profilografometryczne APT przed i po współpracy tribologicznej

3. Uzyskanie kompozytowej gradientowej warstwy węglowej na bazie (osnowie) tlenku glinu.
  - a. Wytworzenie bazy materiału kompozytowego metodą anodowania twardego.
  - b. Uszczelnianie w kwasie organicznym z wydzieleniem składników kompozytowych na powierzchni i w strukturze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
  - c. Badania struktury, morfologii powierzchni, składu chemicznego i fazowego oraz własności mechanicznych uzyskanych gradientowych warstw węglowych na bazie tlenku glinu.
4. Weryfikacja własności tribologicznych kompozytowych gradientowych warstw węglowych.
  - a. Badania tribologiczne skojarzenia: tworzywo sztuczne (wytypowane w 2-gim etapie badań) - kompozytowa gradientowa warstwa węglowa, na stanowisku T01-M.
  - b. Weryfikacja stereometryczna kompozytowej gradientowej warstwy węglowej przed i po współpracy tribologicznej.
5. Analiza uzyskanych wyników badań w odniesieniu do celów pracy.

### 3.3. Wytworzenie bazy gradientowej warstwy węglowej

Realizacja pierwszego z celów pracy obejmowała wytworzenie materiału osnowy dla gradientowych warstw węglowych, mających współpracować bezsmarowo z tworzywami polimerowymi, w postaci anodowej powłoki tlenkowej na aluminium. Struktura materiału osnowy miała zapewnić gradientową zmianę zawartości drugiego składnika kompozytowego w postaci węgla lub jego związków, natomiast morfologia - możliwość osadzenia na powierzchni i wewnątrz struktury APT składnika kompozytowego w dużej ilości.

Niskie koszty wytwarzania powłok tlenkowych podczas procesu anodowania twardego, przy zachowaniu wszystkich zalet metody, zapewnia anodowanie w elektrolitach wieloskładnikowych zawierających dodatki organiczne w temperaturach pokojowych. Ze względu na znaczną skłonność do sorpcji związków organicznych przez porowatą  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (opisywaną w rozdziale 2.3.5), proces anodowania w elektrolitach wieloskładnikowych może być ponadto wykorzystany do wstępnego „nasączenia” powłoki tlenkowej związkami zawierającymi duże ilości węgla.

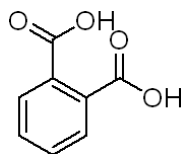
#### 3.3.1. Materiał badawczy

Z pośród stopów aluminium, stosowanych jako podłoże anodowych powłok twardych, najlepsze właściwości, jak wynika z licznych badań opisywanych w literaturze (rozdział 2.1), uzyskuje się na stopach aluminium do przeróbki plastycznej EN AW-ALMg2. Z tego też względu ten materiał został wytypowany jako podłoże do uzyskania bazy gradientowej warstwy węglowej.

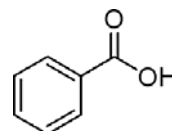
W badaniach zastosowano elektrolity zawierające kilka rodzajów dodatków organicznych. Bazą dla wszystkich zastosowanych elektrolitów była mieszanina roztworów wodnych kwasu siarkowego i szczawiowego. Ogółem zastosowano 5 różnych elektrolitów modyfikując „bazę” poprzez dodatki następujących kwasów:

- skład A – dodatek kwasu fталowego,
- skład B – dodatek kwasu benzoowego,
- skład C – dodatek kwasu sulfobenzenowego,
- skład D – dodatek kwasu sulforezorcynowego.
- skład E – dodatek mieszaniny kwasów organicznych A+B+C+D

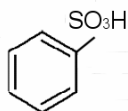
Dobór dodatków organicznych, jak i samej „bazy” elektrolitu wynikał z analizy dostępnej literatury, a w szczególności [33, 56, 57, 58]. Dodatki te zapewniały dobrą ochronę tworzącej się powłoki przed wtórnym rozpuszczaniem przez składniki bazowe elektrolitu, tj. kwasu szczawiowego i siarkowego. Ponadto zastosowane kwasy organiczne zawierają w swej strukturze dużą ilość węgla, co prezentują poniższe wzory strukturalne.



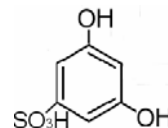
kwas ftalowy



kwas benzoesowy



kwas sulfobenzenowy



kwas sulforezorcynowy

### 3.3.2. Aparatura i metody badań

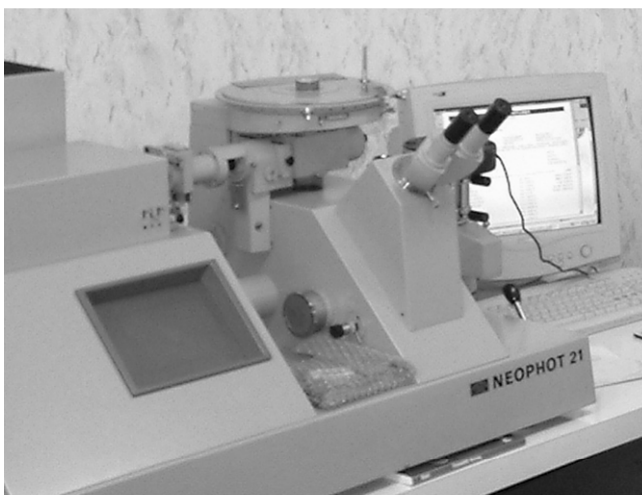
Jako materiał wyjściowy do wykonania próbek zastosowano blachę ze stopu EN AW-ALMg2, o grubości 1 mm. Przed anodowaniem powierzchnie aluminium myto, odtłuszczano w roztworach KOH oraz pobieleno (trawienie i rozjaśnianie) w  $\text{HNO}_3$ , a następnie płukano w wodzie destylowanej.

Proces anodowania twardego prowadzono przy stałych gęstościach prądu  $j$  (2, 3 i 4  $\text{A/dm}^2$ ), w temperaturze 293 K, na powierzchniach 10  $\text{cm}^2$ . Jako źródło prądu zastosowano stabilizowany zasilacz prądu stałego GPR- 25H30D (rys. 41). Katodę stanowiła płytką ołowiana oddalona od anody (anodowanej próbki) na odległość 12 cm.



Rys. 41. Stabilizowany zasilacz prądu stałego GPR-25H30D

W procesie założono przepływ tej samej ilości ładunku elektrycznego, tj. 180 A·min, co - przy zastosowanych gęstościach prądu - dało czasy utleniania odpowiednio: 45, 60 i 90 minut. Po anodowaniu, w celu usunięcia elektrolitu z porów tlenku aluminium, otrzymane próbki płukano w wodzie destylowanej przez okres 1h i suszono.

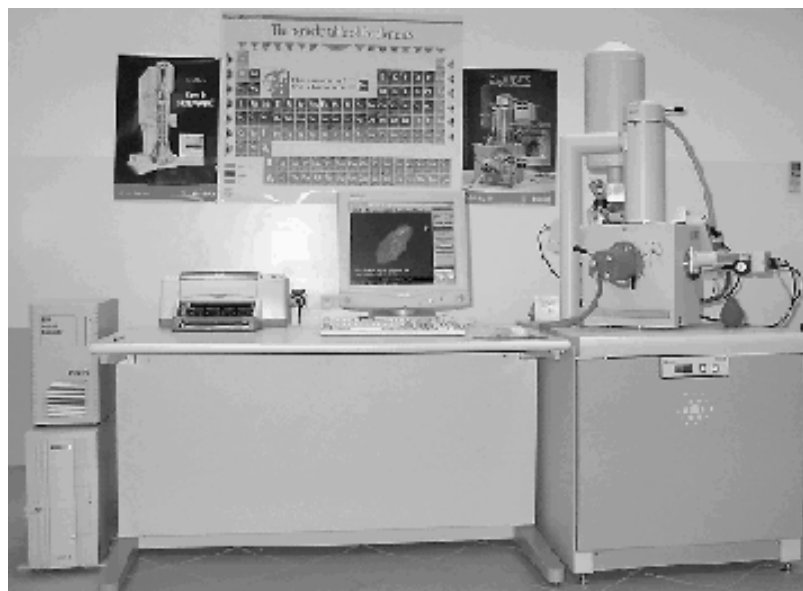


Rys. 42. Mikroskop Neophot 21

Grubość otrzymanych powłok zmierzono na podstawie ich szlifów poprzecznych. Obserwacje metalograficzne przeprowadzono na mikroskopie Neophot 21 (rys. 42), wyposażonym w kamerę cyfrową, przy powiększeniu optycznym  $\times 1000$ , w różnych miejscach zglądów. Mikrotwardość warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wyznaczano mikrotwardościomierzem Hanemanna, będącym na wyposażeniu mikroskopu Neophot 21, przy obciążeniu 0,3 N. Odciski wykonywano w odległości 10  $\mu\text{m}$  od podłoża powłoki tlenkowej. Pomiaru grubości oraz mikrotwardości powłok dokonano, stosując dziesięciokrotne powtórzenia.

W etapie tym dokonano również oceny morfologii powierzchni powłok tlenkowych w skali nano. Ocena ta została zrealizowana metodą analizy obrazu zdjęć powierzchni

powłok tlenkowych, otrzymanych przy gęstości prądowej  $2 \text{ A/dm}^2$ , przy użyciu programu ImageJ 1.33u (ściślejszy opis przeprowadzonych analiz zawiera rozdział 3.5.3, w którym przeprowadzano analizę obrazu powierzchni powłok w ten sam sposób). Zdjęcia morfologii wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego Philips XL30/ESEM/EDAX (rys. 43) przy powiększeniach 25000 x. Celem analizy morfologii powierzchni było określenie średnic porów i porowatości powłok, a poprzez to zdolności sorpcji kwasów organicznych przez badane powłoki. Zmiana porowatości powierzchniowej może mieć bowiem wpływ na skuteczność osadzenia w porach tlenku aluminium składnika kompozytowego – jak wskazuje dostępna literatura przedstawiona w rozdziałach 2.3.2 i 2.4.



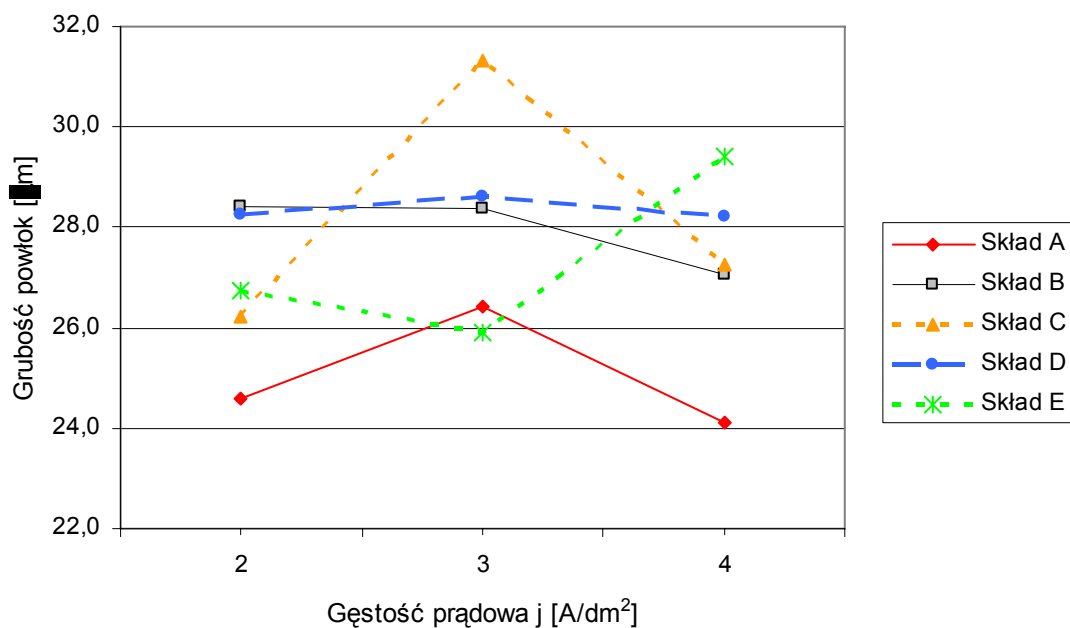
Rys. 43. Elektronowy środowiskowy mikroskop skaningowy Philips XL 30 ESEM/TMP

### **3.3.3. Badania grubości powłok**

Wyniki pomiarów grubości otrzymanych powłok tlenkowych prezentuje tabela nr 15 oraz rys. 44. Natomiast przykładowe mikrofotografie zglądów poprzecznych, z których wyznaczano grubość powłok zostały zamieszczone na rys. 45.

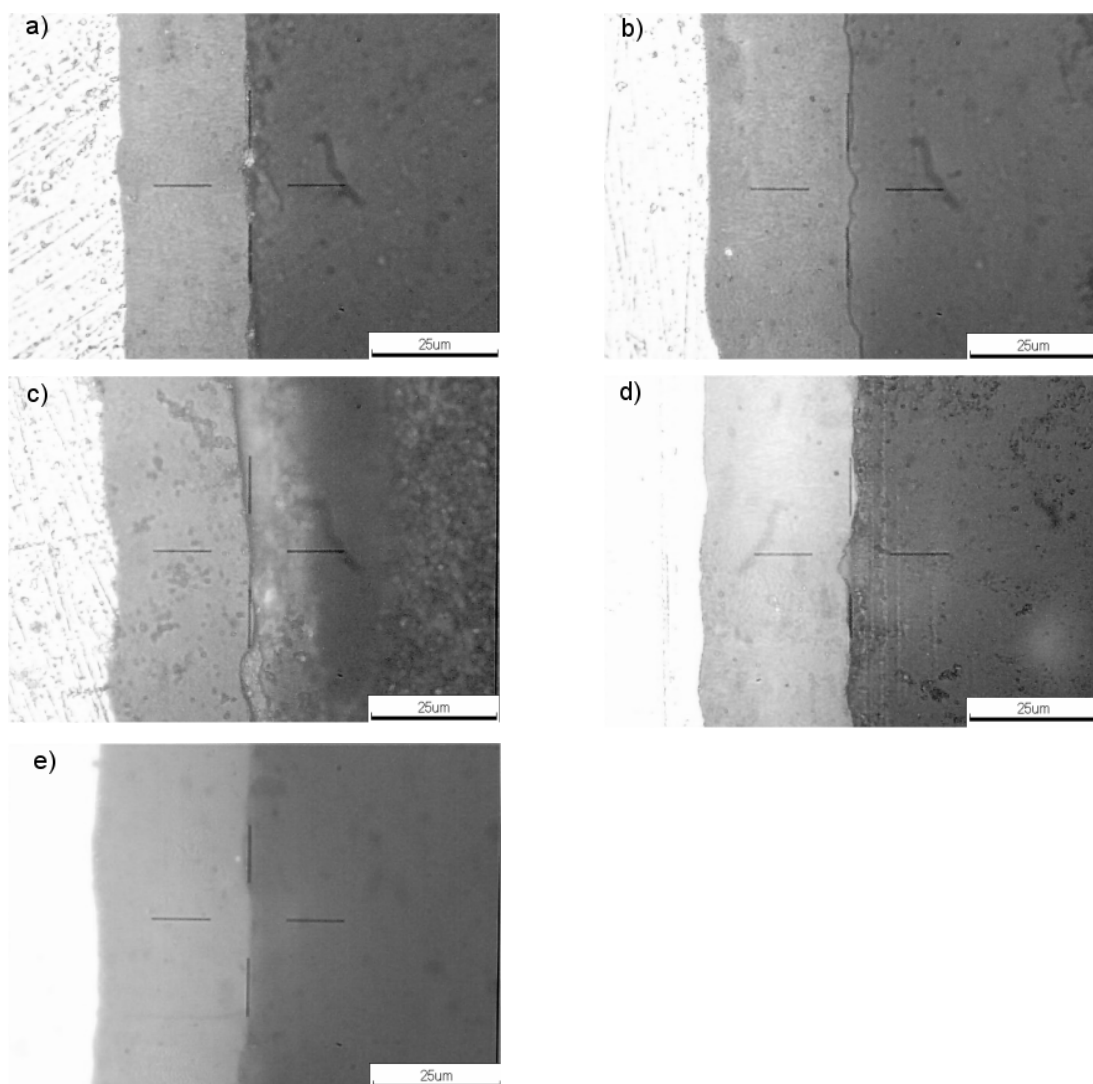
Tabela. 15. Grubość powłok tlenkowych otrzymywanych w elektrolitach wieloskładnikowych z dodatkami kwasów organicznych

Skład elektrolitu	Gęstość prądu $j$					
	2 [A/dm <sup>2</sup> ]		3 [A/dm <sup>2</sup> ]		4 [A/dm <sup>2</sup> ]	
	Grubość [μm]	Odchylenie standardowe [μm]	Grubość [μm]	Odchylenie standardowe [μm]	Grubość [μm]	Odchylenie standardowe [μm]
A	24,6	0,67	26,4	0,37	24,1	0,79
B	28,4	0,55	28,4	0,60	27,0	1,99
C	26,2	0,80	31,3	1,15	27,3	0,77
D	28,3	0,82	28,6	1,01	28,2	0,81
E	26,8	0,75	26,3	0,83	29,4	0,66



Rys. 44. Wykres zmian grubości powłok tlenku aluminium otrzymanych w mieszaninie roztworów kwasu siarkowego, szczawiowego i dodatków kwasów organicznych, przy różnej gęstości prądu (błędy pomiarowe zamieszczono w tab. 15)





Rys. 45. Mikrofotografie zglądów metalograficznych powłok tlenku aluminium wytworzonych przy  $2\text{A/dm}^2$  w elektrolitach z różnymi dodatkami kwasów organicznych: a) skład A, b) skład B, c) skład C, d) skład D, e) skład E

Zmiana grubości uzyskanych powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przedstawiona na rysunku 45, wynika zarówno z zastosowanych dodatków organicznych w elektrolicie, jak i zmiennego rozkładu ładunku w czasie. Większość badanych powłok uzyskała największą grubość przy gęstościach prądu 3 oraz  $4\text{ A/dm}^2$ . Najniższą wartość tego parametru można przypisać tlenkom glinu, wytworzonym przy zastosowaniu kwasu ftalowego. Powłoki uzyskane w roztworach kwasu benzoesowego lub sulforezorcynowego charakteryzują się wyższą wartością grubości, która w niewielkim stopniu zależy od zastosowanej gęstości prądu procesu anodowania twardego. Kwasy te zapewniają dobrą ochronę wytwarzanego  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przed rozpuszczającym działaniem elektrolitu. Największą wrażliwość na warunki

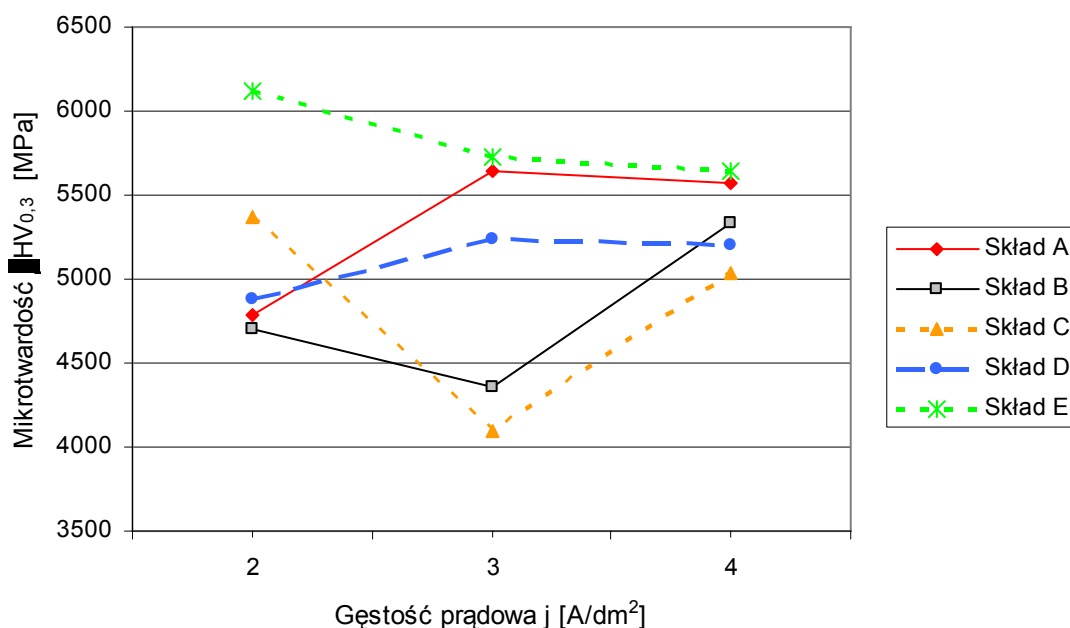
wytwarzania wykazały powłoki otrzymane w elektrolicie z dodatkiem kwasu sulfobenzenowego. Ich grubość bardzo silnie zależy od zastosowanej gęstości prądu.

### 3.3.4. Badania mikrotwardości powłok

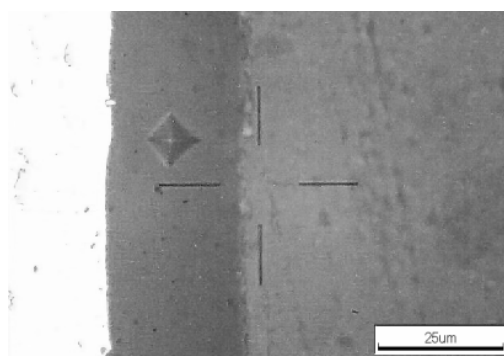
Wyniki pomiarów mikrotwardości otrzymanych powłok tlenkowych prezentuje tabela nr 16 oraz rys. 46. Przykładową mikrofotografię zglądu poprzecznego powłoki tlenkowej z odciskiem wgłębnika zamieszczono na rys. 47.

Tab. 16. Mikrotwardość  $\mu\text{HV}_{0,3}$  powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymanych metodą anodowania twardego w mieszaninie roztworów kwasu siarkowego, szczawiowego i dodatków kwasów organicznych

Skład elektrolitu	Gęstość prądu j					
	2 [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]		3 [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]		4 [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]	
	Mikrotwardość [MPa]	Odchylenie standardowe [ $\mu\text{m}$ ]	Mikrotwardość [MPa]	Odchylenie standardowe [ $\mu\text{m}$ ]	Mikrotwardość [MPa]	Odchylenie standardowe [ $\mu\text{m}$ ]
A	4783	224	5644	344	5576	335
B	4707	354	4354	302	5333	322
C	5372	404	4092	168	5032	392
D	4878	490	5239	669	5204	350
E	6115	290	5729	361	5644	381



Rys. 46. Wykres zmian mikrotwardości powłok tlenku aluminium wytworzonego w mieszaninie roztworów kwasu siarkowego, szczawiowego i dodatków kwasów organicznych, przy różnej gęstości prądu (błędy pomiarowe zamieszczono w tab. 16)



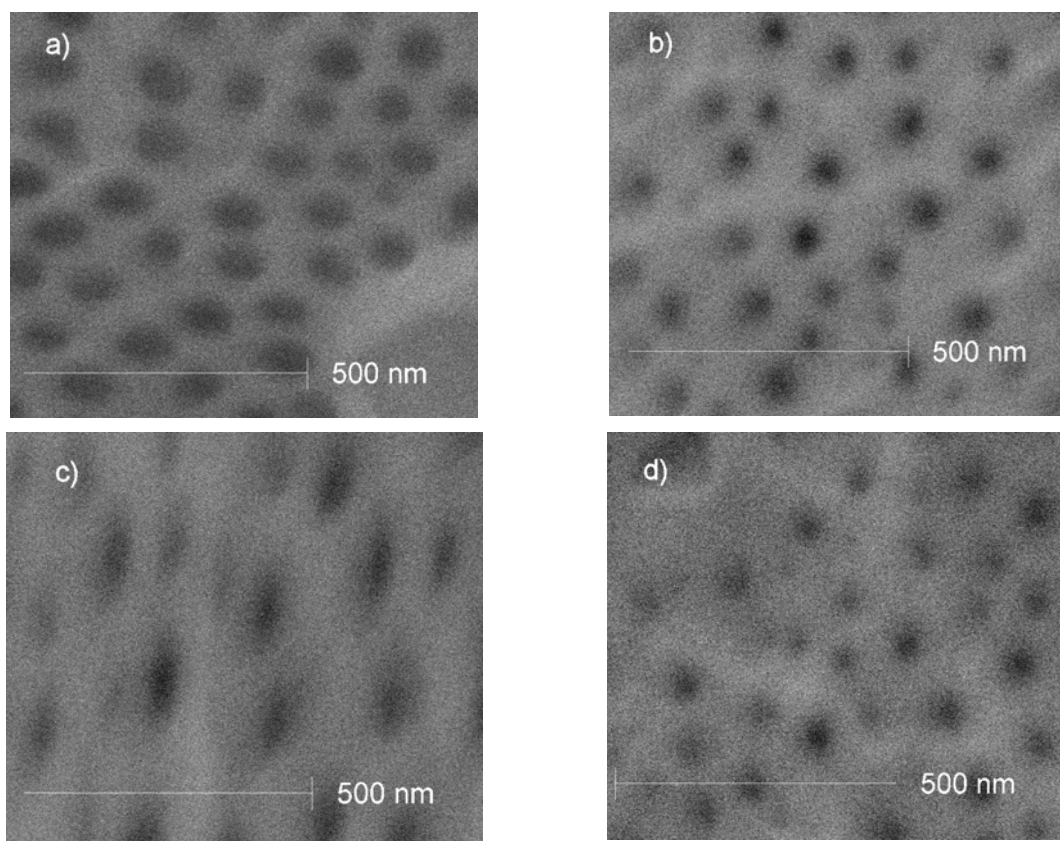
Rys. 47. Odcisk wgłębnika mikrotwardościomierza na zglądzie poprzecznym powłoki tlenkowej

Wyniki badań mikrotwardości ( $\mu HV$ ) wytworzonych warstw ujawniły najwyższą mikrotwardość dla tlenku glinu, wytworzonego w elektrolicie o składzie „E”, niezależnie od warunków prądowych anodowania twardego. Wysoką mikrotwardością odznacza się również powłoka tlenkowa, uzyskana z zastosowaniem dodatku w postaci kwasu ftalowego. Za wyjątkiem powłok wytworzonych w elektrolicie o składzie „E”, uzyskano duże różnice mikrotwardości powłok w zależności od gęstości prądu. Najbardziej zbliżone

i najwyższe wartości  $\mu\text{HV}$  (dla większości próbek) uzyskano w przypadku powłok  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymywanych przy  $j = 4 \text{ A/dm}^2$ . Porównując wartości grubości i mikrotwardości badanych powłok, można zauważyć zależności pomiędzy tymi parametrami. Wartość grubości powłok jest odwrotnie proporcjonalna do ich mikrotwardości. Zjawisko to szczególnie widoczne jest przy anodowej gęstości prądu  $j = 3 \text{ A/dm}^2$ .

### 3.3.5. Badania morfologii powierzchni powłok

Wyniki analizy zdjęć powierzchni powłok tlenkowych prezentuje tabela nr 17. Zdjęcia skaningowe powierzchni badanych powłok zamieszczono natomiast na rys. 48.



Rys. 48. Morfologia powierzchni powłok tlenku aluminium wytworzonych przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$  w mieszaninie roztworów kwasu siarkowego, szczawiowego i dodatków kwasów organicznych: a) fталowego, b) benzoowego, c) sulfobenzenowego, d) sulforezorcynowego. Pow. 50000 x, mikroskop elektronowy skaningowy Philips XI30/ESEM/EDAX

Tab. 17. Wyniki badań morfologii powierzchni powłok tlenku aluminium otrzymanego przy gęstości prądowej  $2 \text{ A/dm}^2$  w mieszaninie roztworów kwasu siarkowego, szczawiowego i dodatków kwasów organicznych

Dodatek organiczny	A		B		C		D	
	Wartość	Odch. stand.	Wartość	Odch. stand.	Wartość	Odch. stand.	Wartość	Odch. stand.
Porowatość powierzchniowa [%]	31,1	-	22,2	-	18,7	-	16,1	-
Średnica Fereta porów [nm]	109,4	14,8	40,0	20,0	69,0	28,3	32,2	5,7
Średnica porów [nm]	77,7	12,7	54,14	14,9	43,2	15,1	20,9	8,4
Liczba porów na $\text{mm}^2 \times 10^6$	59	-	58	-	30	-	57	-

Uzyskane wyniki, choć dotyczą jedynie powłok otrzymywanych przy gęstości  $j=2 \text{ A/dm}^2$ , ze względu na bardzo wyraźne różnice w morfologii powierzchni powłok, pozwalają scharakteryzować ogólny wpływ dodatków organicznych na morfologię ich powierzchni. Badania ujawniły, iż największą porowatością powierzchniową (31%) odznaczały się powłoki uzyskane w elektrolicie z dodatkami kwasu ftalowego. Ich wysoka porowatość wynikała zarówno ze znacznej gęstości występowania porów, jak i wysokich wartości ich średnic. Powłoki uzyskiwane w elektrolicie z dodatkiem kwasu sulfobenzenowego wykazują wyraźnie eliptyczny kształt porów i bardzo niską ich liczbę na jednostkowej powierzchni. Najniższą porowatość wykazują natomiast powłoki otrzymywane w elektrolitach z dodatkami kwasu sulforezorcynowego. W tym przypadku niska porowatość wynikała z niewielkich średnic porów.

### 3.3.6. Podsumowanie

Przeprowadzone badania własności powłok tlenkowych, uzyskanych w elektrolitach z różnymi dodatkami kwasów organicznych, pozwalają na wyłonienie najbardziej odpowiednich elektrolitów dla uzyskania bazy gradientowych warstw węglowych na aluminium. Wysoka porowatość i mikrotwardość warstw tlenkowych uzyskiwanych przy zastosowaniu dodatku kwasu ftalowego do elektrolitu, wskazuje na największą przydatność wytwarzanych w nim warstw do realizacji pozostałych celów pracy. Dodatek wszystkich zastosowanych kwasów organicznych (skład „E”) zapewnia korzystne cechy

anodowanych w nim powłok - wysoką mikrotwardość, przy jednocześnie znacznej ich grubości. Powłoki uzyskane w pozostałych elektrolitach charakteryzują się niepożądanymi własnościami: dodatek kwasu sulfobenzenowego dyskwalifikuje zbyt niska mikrotwardość uzyskiwanych w nim powłok, natomiast w kwasach sulfobenzenowym i sulforezorcynowym uzyskuje się powłoki o niewielkiej porowatości – nie zapewniające dostatecznej sorpcji węgla i jego związków.

Analizując wpływ gęstości prądowej można stwierdzić, iż korzystnie jest przeprowadzać proces anodowania twardego przy gęstościach prądu 3 lub 4 A/dm<sup>2</sup>. Zastosowanie gęstości  $j = 4 \text{ A/dm}^2$  umożliwia jednak prowadzenie procesu w krótszym czasie (o 15 minut), co obniża koszty wytwarzania powłok.

### **3.4. Dobór tworzywa sztucznego jako partnera tribologicznego gradientowej warstwy węglowej**

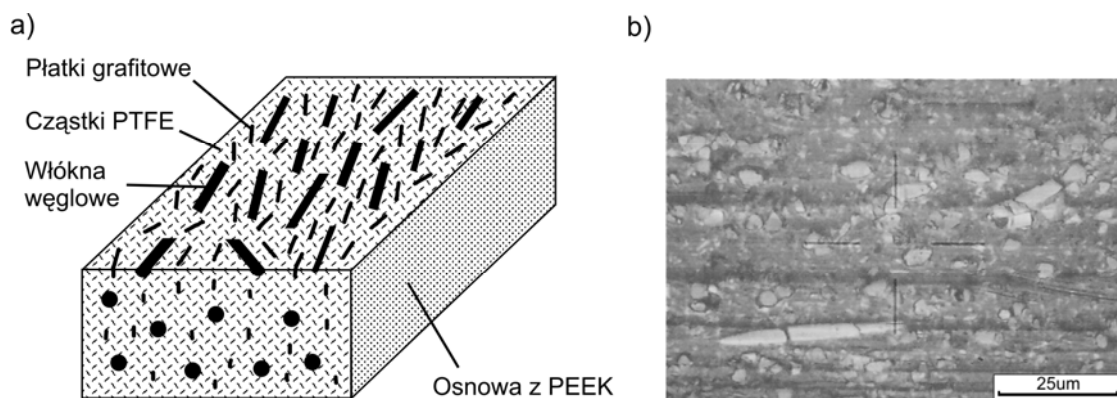
Przeznaczeniem gradientowej warstwy węglowej ma być aplikacja w bezsmarowych węzłach kinematycznych maszyn roboczych, takich jak: siłowniki pneumatyczne i sprężarki bezsmarowe. Badania tribologiczne mające na celu wytypowanie tworzywa sztucznego, mającego współpracować z gradientową warstwą węglową, prowadzone były w warunkach (prędkości poślizgu, naciski) odpowiadających skojarzeniu pierścienia uszczelniającego (polimer) – gładź cylindra (anodowa powłoka tlenkowa) sprężarek bezsmarowych. Dobór tworzywa polegał na porównaniu dwóch skojarzeń: tworzywo TG15 (stosowane w sprężarkach bezsmarowych) – APT oraz tworzywo PEEK/BG – APT. Weryfikacji tribologicznej ww. polimerów dokonano we współpracy ślizgowej z anodową powłoką tlenkową, wytypowaną w pierwszym etapie badań. Wybór tworzywa PEEK/BG jako partnera tribologicznego oparto na opisywanej w literaturze potrzebie zastosowania bardziej wytrzymałych mechanicznie tworzyw sztucznych, niż stosowanych tworzyw na bazie PTFE. Uzupełnieniem badań tarciovo-zużyciowych była ocena struktury geometrycznej powierzchni badanych powłok tlenkowych.

#### **3.4.1. Materiał badawczy**

W ocenie skojarzeń tworzywo TG15 – APT oraz tworzywo PEEK/BG - APT, jako anodową powłokę tlenkową (APT) zastosowano powłokę uzyskiwaną na bazie kwasu siarkowego i szczawiowego z dodatkami kwasów organicznych o składzie „E” (kwas ftalowy, benzoesowy, sulfobenzenowy oraz sulforezorcynowy). Proces anodowania twardego prowadzono w temperaturze 293 K, w czasie 90 minut i przy anodowej gęstości prądu 4 A/dm<sup>2</sup>. Powłoki wytwarzano na powierzchni krążków a ze stopu EN AW-AlMg2 o średnicy 65 mm i grubości 5 mm.

Zastosowane jako próbki w badaniach tribologicznych tworzywo PEEK to termoplastyczny średnio-krystaliczny liniowy polimer aromatyczny firmy ERTA, charakteryzujący się bardzo wysoką odpornością na ścieranie i niską przewodnością cieplną ok. 0,25 W/K·m oraz bardzo wysoką dopuszczalną ciągłą temperaturą pracy (250°C). Kompozyt PEEK/BG oparty na bazie polieteroeteroketonu zawiera dyspersje dodatków w postaci PTFE, grafitu i krótkich włókien węglowych (rys. 49). Zastosowane

dotatki zapewniają bardzo wysoką stabilność wymiarową  $25 \times 10^{-6} \text{ m/(m} \cdot \text{K)}$  w szerokim zakresie temperatur (23 - 150 °C), niską nasiąkliwość – 0,14 % (po nasyceniu w powietrzu 230° C / 50% wilg. wzgl.) oraz obniżenie współczynnika tarcia we współpracy ślizgowej z powłoką tlenkową.



Rys. 49. Tworzywo PEKK/BG: a) schemat struktury tworzywa, b) morfologia powierzchni po współpracy tribologicznej z APT – obraz uzyskany pod mikroskopem świetlnym Neophot 21 przy powiększeniu 500 x ilustrujący rozkład dyspersji w postaci PTFE, grafitu i włókien węglowych

Tworzywo TG15 to kompozyt oparty na bazie politetrafluoreotylenu oraz 15% dodatku w postaci grafitu. PTFE jest termoplastem wysoko krystalicznym (50 ÷ 85%), o dużym ciężarze cząsteczkowym i budowie liniowej w kształcie skręconej spirali. Tworzywo to cechuje przede wszystkim niski współczynnik tarcia we współpracy ze stałą (0,01 do 0,09), wysoka odporność cieplna (-200° C do +260° C) i właściwości antyadhezyjne. Jego wadą jest jednak dość mała wytrzymałość mechaniczna oraz mała twardość i sztywność. Dodatek grafitu zapewnia szybsze tworzenie filmu ślizgowego i obniża siły tarcia przy współpracy ślizgowej.

Próbki z tworzyw PEEK/BG i TG15 zostały wykonane w formie trzpieni o średnicy 5 mm i długości 20 mm (rys. 50).





Rys. 50. Skojarzenie trzpień tarcza (tworzywo PEEK/BG - APT )

### 3.4.2. Aparatura i metody badań

Badania tribologiczne prowadzono na testerze T-01M w skojarzeniu trzpień-tarcza (rys. 50), w warunkach odpowiadających pracy sprężarek bezsmarowych [134, 186, 187] (tab. 18).

Tab. 18. Warunki testów tribologicznych

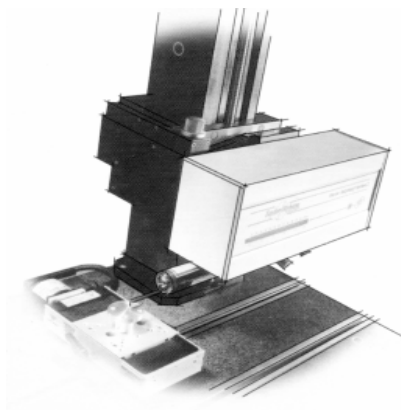
Nr przeciwpróbki (powłoki)	Prędkość poślizgu [m/s]	Nacisk jednostkowy [MPa]	Ilość prób	
			Docieranie	Test zasadniczy
1	0,5	0,5	1	3
2	1	0,5	1	3
3	1,5	0,5	1	3
4	0,5	1	1	3
5	1	1	1	3
6	1,5	1	1	3
7	0,5	1,5	1	3
8	1	1,5	1	3
9	1,5	1,5	1	3

Podczas testu rejestrowano siłę tarcia, temperaturę trzpienia (za pomocą termopary umieszczonej w tworzywie sztucznym) oraz liniowe zużycie wężła. Współczynnik tarcia wyznaczano z ustabilizowanych zakresów zmian siły tarcia dla każdego podtestu. Zużycie masowe tworzywa PEEK/BG wyznaczano natomiast przez pomiar masy próbki przed i po każdej próbie. Pomiaru masy dokonano za pomocą wagi analitycznej typu WA – 35.

Szczegółowe warunki badań tribologicznych:

- tarcie technicznie suche,
- prędkość poślizgu - 0,5; 1; 1,5 m/s,
- nacisk jednostkowy - 0,5; 1; 1,5 MPa
- średnica drogi tarcia – 25 mm,
- droga tarcia: 4x 5,4 km dla każdej kombinacji nacisk jednostkowy - prędkość poślizgu (docieranie + 3x test zasadniczy),
- rodzaj styku: rozłożony, płaski (płaszczyzna-płaszczyzna), utworzony przez obracającą się tarczę i dociskany do niej trzpień,
- temperatura otoczenia -  $22 \pm 1^{\circ} \text{C}$ ,
- wilgotność względna powietrza -  $40 \pm 10\%$ .

Uzupełnienie badań tribologicznych stanowiły pomiary profilografometryczne każdej tarczy z naniesioną powłoką tlenkową przed i po teście tribologicznym. Badania profilografometryczne wykonano również na podłożu EN AW-AlMg2 przed procesem anodowania twardego. Badania przeprowadzono metodą profilografii stykowej przy użyciu profilografometru Form Talysurf Series 2 (rys. 51), a obróbkę danych pomiarowych i ich analizę w ujęciu 2D i 3D (stereometrycznym) wykonano przy użyciu programu Mountains Map Uniwersal.



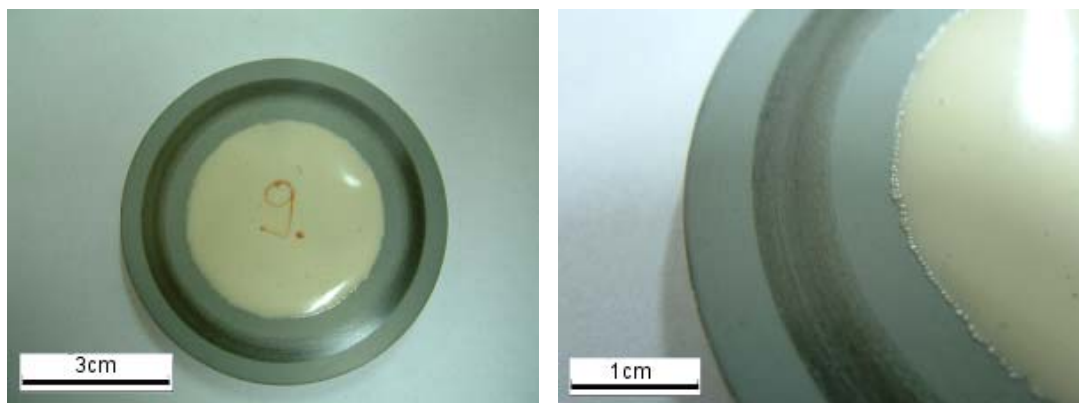
Rys. 51. Profilografometr Form Talysurf Series 2

Szczegółowe warunki badań profilografometrycznych:

- badania prowadzono na powierzchniach  $4 \text{ mm}^2$ ,
- głowica pomiarowa z końcówką diamentową o zaokrągleniu  $2 \mu\text{m}$ ,
- krok próbkowania w osi x i y -  $2 \mu\text{m}$ , w osi z -  $16 \text{ nm}$ ,
- prędkość pomiarowa  $0,5 \text{ mm/s}$ .

### 3.4.3. Badania tribologiczne

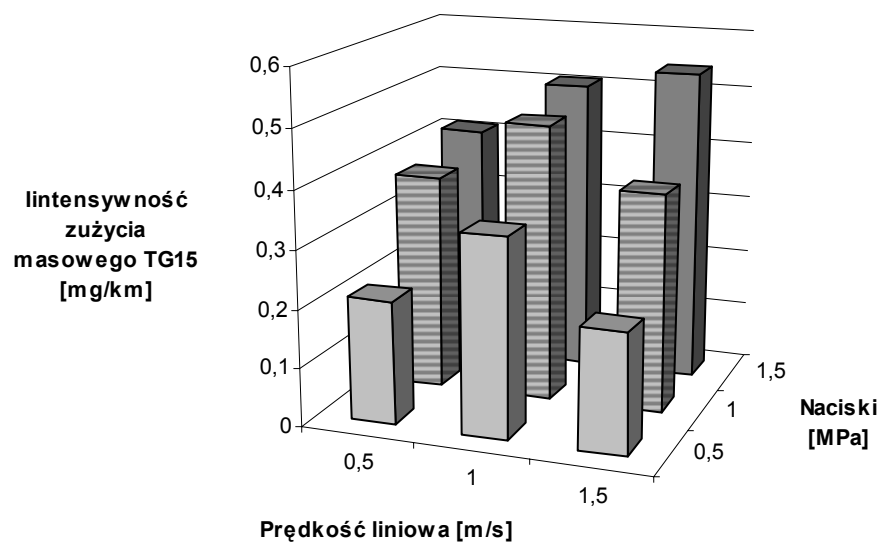
W wyniku współpracy ślizgowej polimerowych kompozytów PEEK/BG oraz TG15 z anodową powłoką tlenkową, dla wszystkich badanych skojarzeń został naniesiony na powierzchnie tarcz polimerowy film ślizgowy (rys. 52). Powstały więc warunki zbliżone do procesu tarcia z ograniczonym smarowaniem.



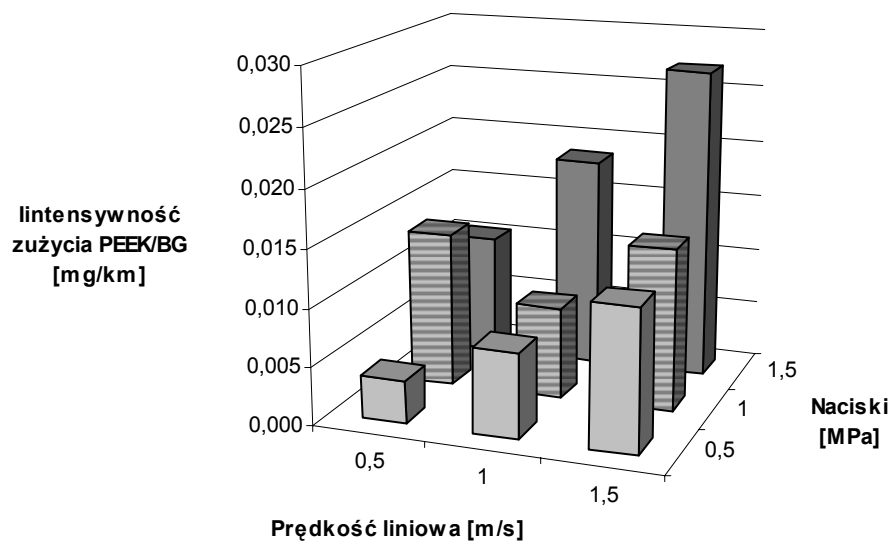
Rys. 52. Powierzchnia anodowej powłoki tlenkowej z naniesionym polimerowym filmem ślizgowym, w wyniku współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG

Wyniki testów tribologicznych ujawniły różną intensywność oraz charakter zużywania par: tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa oraz tworzywo TG15 - powłoka tlenkowa. Na rysunkach 53 i 54 można zaobserwować znaczące różnice intensywności zużywania tworzyw w ustabilizowanym zakresie współpracy tribologicznej. Dla skojarzenia anodowa tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa (APT) intensywność zużywania zmieniała się od 0,004 do 0,027 mg/km, natomiast dla pary ślizgowej tworzywo TG15 - APT od 0,21 do 0,54 mg/km. Oznacza to co najmniej kilkunastokrotny wzrost zużycia tworzywa TG15 w stosunku do PEEK/BG. Natomiast w obydwu przypadkach intensywność zużywania polimerów rosła wraz ze wzrostem prędkości poślizgu i nacisków jednostkowych.

Rysunki 55 i 56 prezentują zmianę masy próbek polimerowych w funkcji całej drogi tarcia testu tribologicznego (dla kilku wybranych par ślizgowych). Uzyskane wyniki świadczą o tym, iż właściwe dotarcie tworzyw TG15 i PEEK/BG (za wyjątkiem  $v=1,5$  m/s i  $N=1,5$  MPa) zachodzi już po wstępnym etapie docierającym, tj. 5,4 km współpracy tribologicznej. Wykresy przedstawione na rys. 55 i 56 potwierdzają bardzo duże różnice w zużyciu masowym PEEK/BG i TG15.



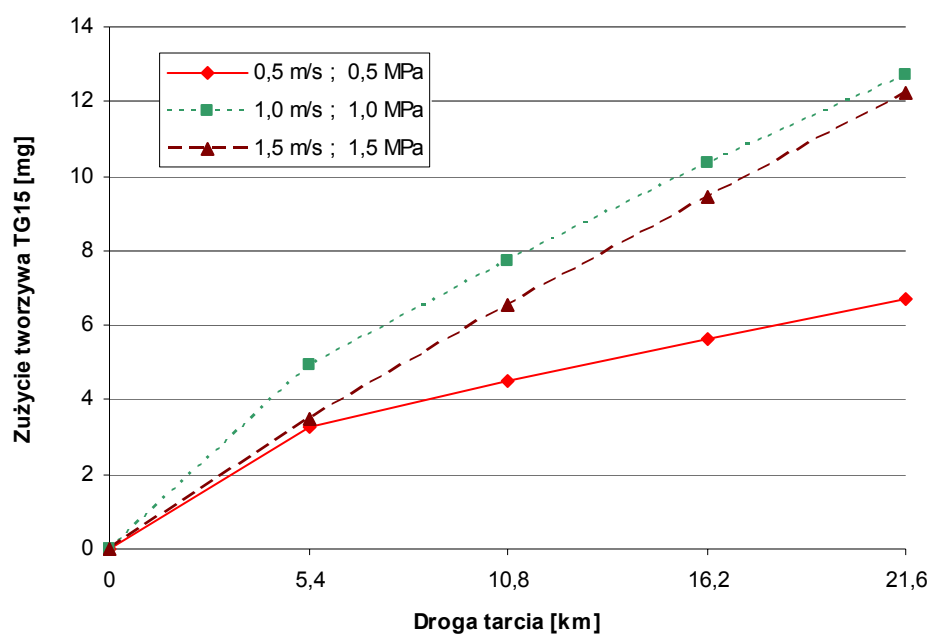
Rys. 53. Intensywność zużycia masowego tworzywa TG15 w zakresie ustabilizowanej współpracy tribologicznej (testy zasadnicze) z anodową powłoką tlenkową w zależności od warunków testu (błędy pomiarowe umieszczono w tab. 18)



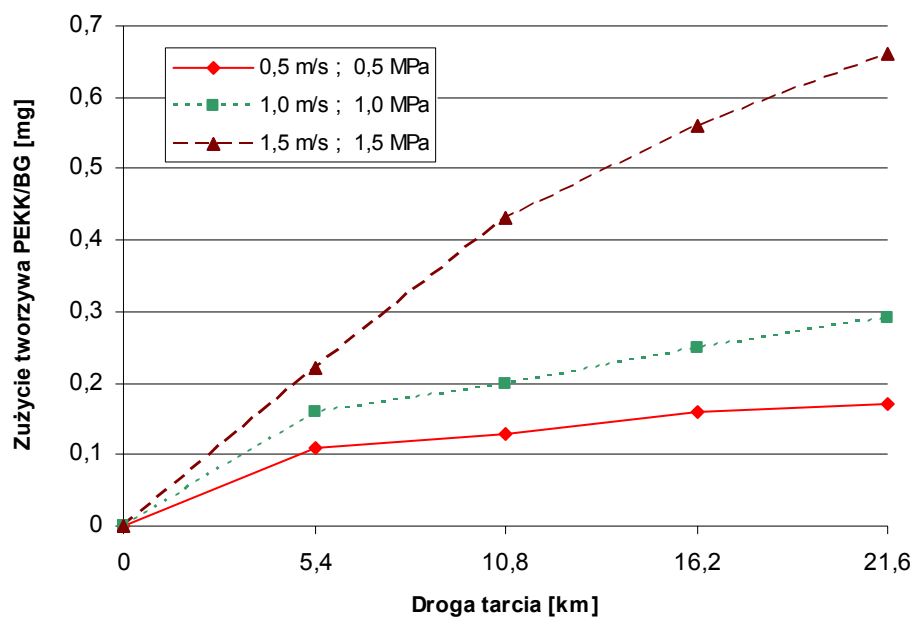
Rys. 54. Intensywność zużycia masowego tworzywa PEEK/BG w zakresie ustabilizowanej współpracy tribologicznej (testy zasadnicze) z anodową powłoką tlenkową w zależności od warunków testu (błędy pomiarowe umieszczono w tab. 18)

Tab. 18. Zmiany intensywność zużycia masowego tworzywa PEEK/BG i TG15 w warunkach zmiennych nacisków jednostkowych i prędkości poślizgu

Nr	Prędkość poślizgu [m/s]	Nacisk jednostkowy [MPa]	TG15		PEEK/BG	
			Intensywność zużycia masowego [mg/km]	Odch. stand.	Intensywność zużycia masowego [mg/km]	Odch. stand.
1	0,5	0,5	0,21	0,005	0,004	0,0005
2	1	0,5	0,34	0,010	0,007	0,0017
3	1,5	0,5	0,21	0,025	0,012	0,0031
4	0,5	1	0,37	0,015	0,014	0,0007
5	1	1	0,48	0,010	0,008	0,0003
6	1,5	1	0,38	0,004	0,014	0,0022
7	0,5	1,5	0,41	0,013	0,010	0,0011
8	1	1,5	0,51	0,020	0,019	0,0037
9	1,5	1,5	0,54	0,006	0,027	0,0026

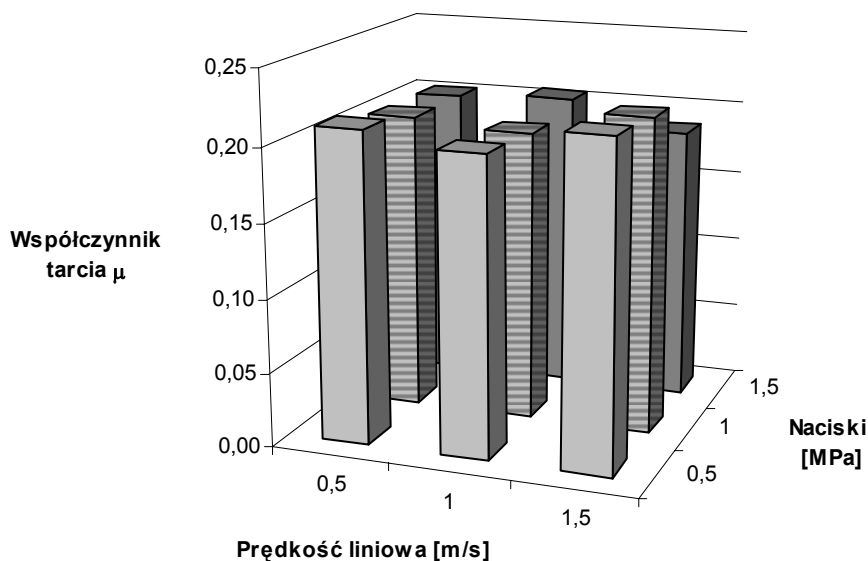


Rys. 55. Zmiana zużycia masowego tworzywa TG w funkcji drogi tarcia (dla wybranych warunków)

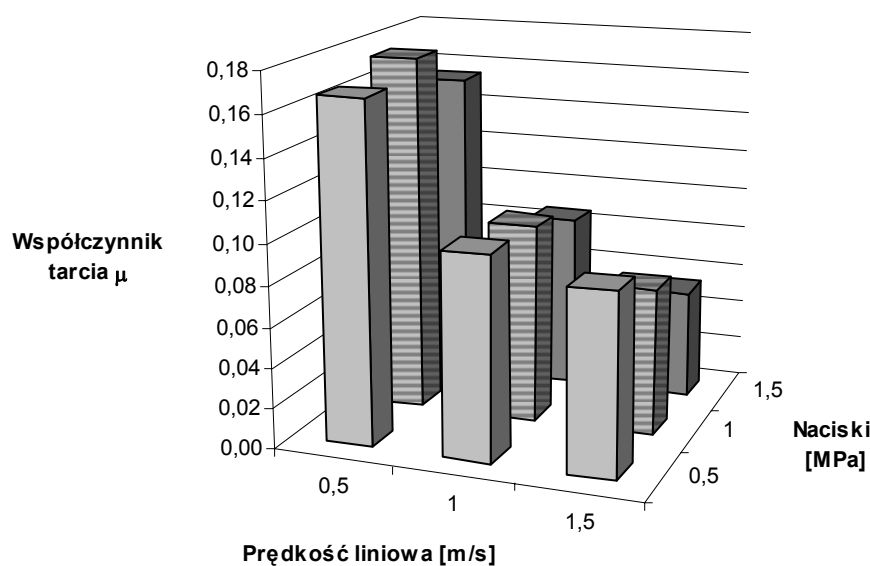


Rys. 56. Zmiana zużycia masowego tworzywa PEEK/GB w funkcji drogi tarcia (dla wybranych warunków)

Różnice występują także w wartości współczynnika tarcia analizowanych skojarzeń (rys. 57 i 58). Współczynnik tarcia  $\mu$  dla pary ślizgowej PEEK/BG - APT zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do wyników intensywności zużywania i zawiera się w granicach 0,05 do 0,18. Współczynnik tarcia tworzywo TG15 - anodowa powłoka tlenkowa ma wyższą wartość (0,18 ÷ 0,22) i spada wraz ze wzrostem obciążenia.



Rys. 57. Zmiany współczynnika tarcia  $\mu$  podczas współpracy ślizgowej tworzywa TG15 z powłoką tlenkową w zakresie ustabilizowanej współpracy tribologicznej (błędy pomiarowe umieszczono w tab. 19)

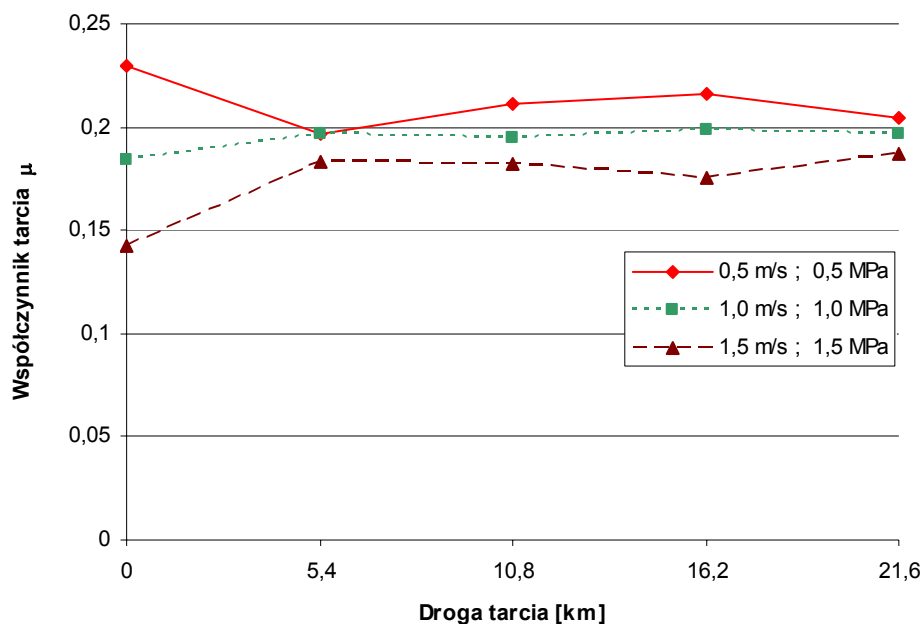


Rys. 58. Zmiany współczynnika tarcia  $\mu$  podczas współpracy ślizgowej tworzywa PEEK/BG z powłoką tlenkową w zakresie ustabilizowanej współpracy tribologicznej (błędy pomiarowe umieszczono w tab. 19)

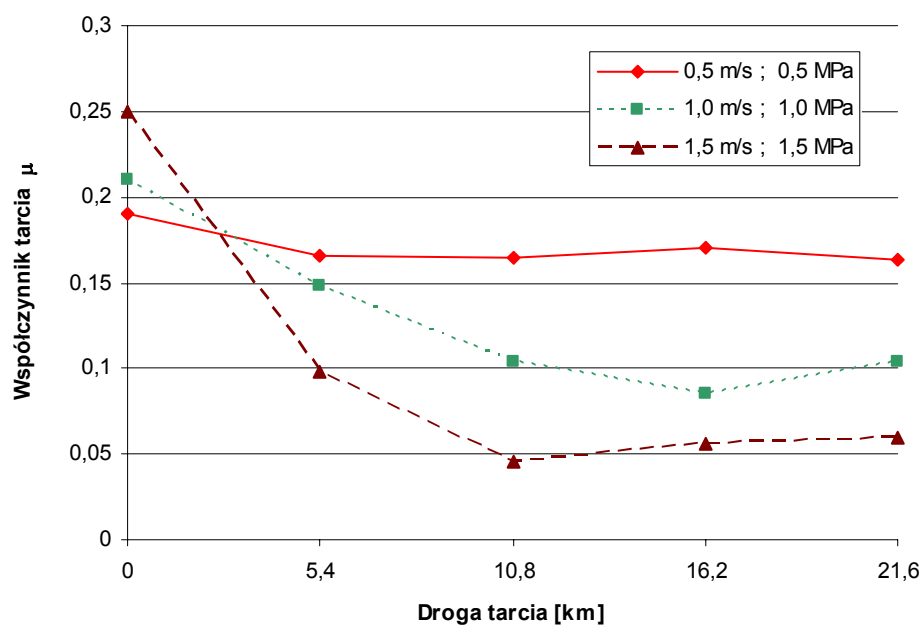
Tab. 19. Zmiany współczynnika tarcia tworzywa PEEK/BG i TG15 z powłoką tlenkową w warunkach zmiennych nacisków jednostkowych i prędkości poślizgu

Nr	Prędkość poślizgu [m/s]	Nacisk jednostkowy [MPa]	TG15		PEEK/BG	
			Współczynnik tarcia $\mu$	Odech. stand.	Współczynnik tarcia $\mu$	Odech. stand.
1	0,5	0,5	0,21	0,006	0,17	0,004
2	1	0,5	0,20	0,008	0,10	0,014
3	1,5	0,5	0,22	0,006	0,09	0,030
4	0,5	1	0,20	0,001	0,18	0,006
5	1	1	0,20	0,002	0,10	0,011
6	1,5	1	0,21	0,003	0,07	0,008
7	0,5	1,5	0,20	0,000	0,15	0,015
8	1	1,5	0,20	0,003	0,09	0,010
9	1,5	1,5	0,18	0,006	0,05	0,007

Przykładowe przebiegi zmian współczynnika tarcia tworzyw PEEK/BG oraz TG15 we współpracy z APT, w funkcji całkowitej drogi tarcia prezentują rysunki 59 i 60. Z wykresów tych wynika, iż tworzywo TG15 wykazuje mniejszą zmianę wartości współczynnika tarcia w wyniku zmian prędkości poślizgu lub nacisków jednostkowych (jest mniej wrażliwe), natomiast tworzywo PEEK/BG charakteryzuje bardzo niski współczynnik tarcia przy wysokich naciskach i prędkościach ślizgania, których poziomy odpowiadają warunkom panującym w sprężarkach bezsmarowych.



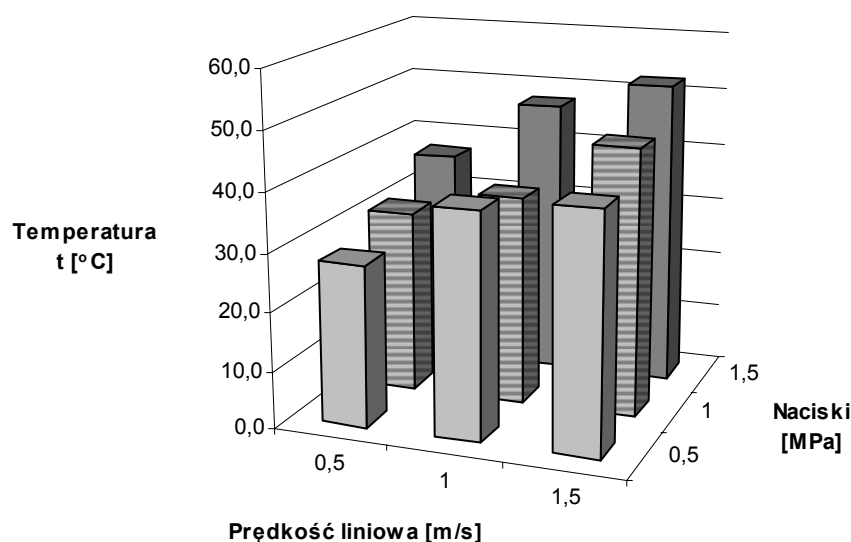
Rys. 59. Zmiana współczynnika tarcia  $\mu$  podczas współpracy ślizgowej tworzywa TG15 z powłoką tlenkową w zakresie ustabilizowanej współpracy tribologicznej, w funkcji drogi testu tribologicznego (dla wybranych testów)



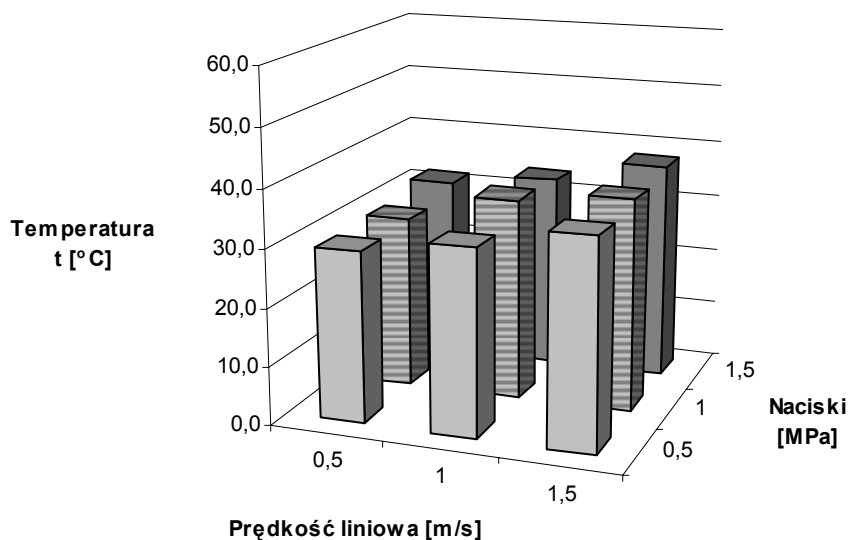
Rys. 60. Zmiana współczynnika tarcia  $\mu$  podczas współpracy ślizgowej tworzywa PEEK/GB z powłoką tlenkową w zakresie ustabilizowanej współpracy tribologicznej, w funkcji drogi testu tribologicznego (dla wybranych testów)



Na rysunkach 61 i 62 zamieszczono zmiany temperatury trzpienia polimerowego (TG15 i PEEK/BG) w funkcji zmiennych warunków testu tribologicznego. Uzyskane wyniki pokazują wyższe poziomy temperatury kompozytu TG15 niż PEKK/BG. Ponadto wartości temperatur badanych tworzyw wzrastają w wyniku zwiększania prędkości ślizgania lub/i zastosowanych nacisków w skojarzeniu tribologicznym.



Rys. 61. Zmiany temperatury tworzywa TG15 w zakresie ustabilizowanej współpracy tribologicznej w funkcji zmiennych warunków testu (błędy pomiarowe umieszczono w tab. 20)

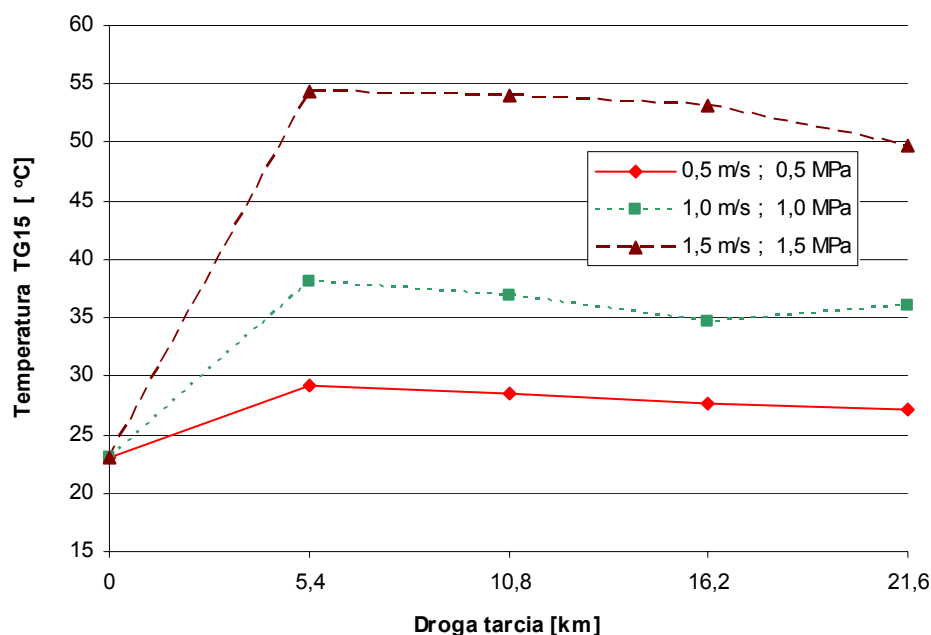


Rys. 62. Zmiany temperatury tworzywa PEEK/BG w zakresie ustabilizowanej współpracy tribologicznej w funkcji zmiennych warunków testu (błędy pomiarowe umieszczono w tab. 20)

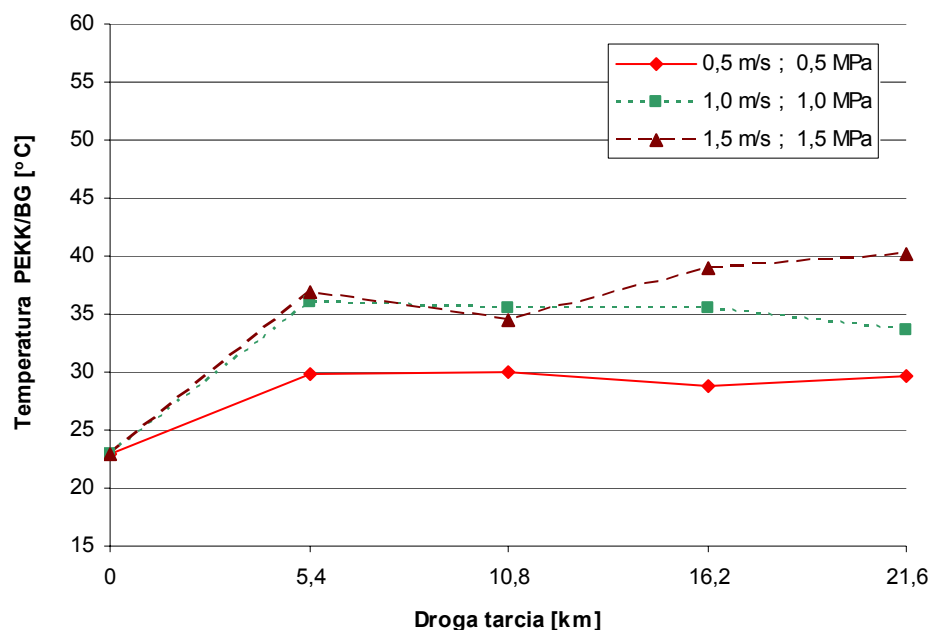
Tab. 20. Zmiany temperatury tworzywa PEEK/BG i TG15

Nr	Prędkość poślizgu [m/s]	Nacisk jednostkowy [MPa]	TG15		PEEK/BG	
			Temperatura [°C]	Odch. stand.	Temperatura [°C]	Odch. stand.
1	0,5	0,5	27,8	0,63	29,5	0,62
2	1	0,5	38,6	1,56	32,1	1,11
3	1,5	0,5	40,8	3,27	35,9	0,38
4	0,5	1	31,4	0,14	29,8	0,72
5	1	1	35,9	1,11	34,9	1,07
6	1,5	1	45,8	6,41	36,8	0,93
7	0,5	1,5	37,1	1,13	31,7	0,57
8	1	1,5	47,6	0,33	33,9	0,44
9	1,5	1,5	52,3	2,24	37,8	2,95

Zmiany temperatury TG15 i PEEK/BG w całym zakresie drogi testu tribologicznego (rys. 63 i 64) ujawniają większą stabilność temperaturową tworzywa PEEK/BG. Porównując wyniki współczynników tarcia i temperatury badanych kompozytów (w szczególności TG15), uzyskujemy potwierdzenie przytaczanej w literaturze zależności współczynnika tarcia od temperatury polimerów zbrojonych grafitem.



Rys. 63. Zmiany temperatury tworzywa TG w funkcji drogi testu tribologicznego (dla wybranych testów)

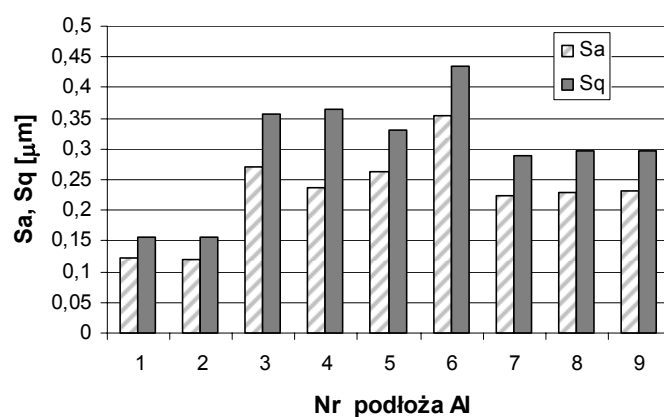


Rys. 64. Zmiany temperatury tworzywa PEEK/BG w funkcji drogi testu tribologicznego (dla wybranych testów)

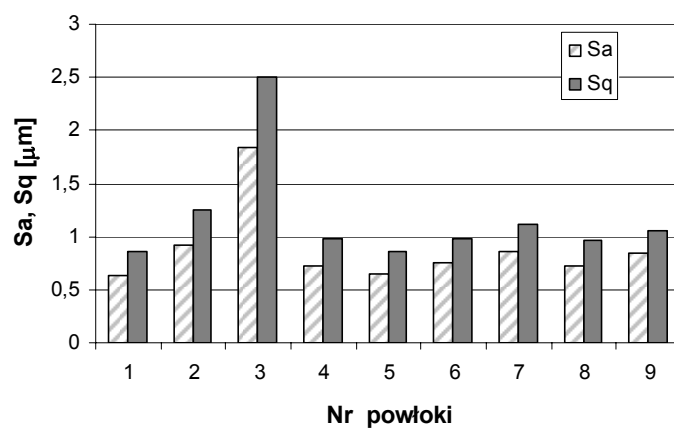
#### 3.4.4. Badania struktury geometrycznej powierzchni powłok

Badania SGP przeprowadzono w celu uzyskania informacji o wpływie chropowatości powierzchni powłok tlenkowych na badane skojarzenia tribologiczne: PEEK/BG - APT i TG15 - APT. Badania te miały również pozwolić na ocenę zużycia powłoki tlenkowej przez tworzywa kompozytowe oraz określić wpływ stanu SGP podłoża ze stopu aluminium na chropowatość anodowych powłok tlenkowych, mających pełnić rolę bazy kompozytowej gradientowej warstwy węglowej. Przedstawione wyniki autor pracy ograniczył do kilku podstawowych parametrów chropowatości powierzchni w ujęciu 2D lub 3D, ograniczając tym obszerność pracy.

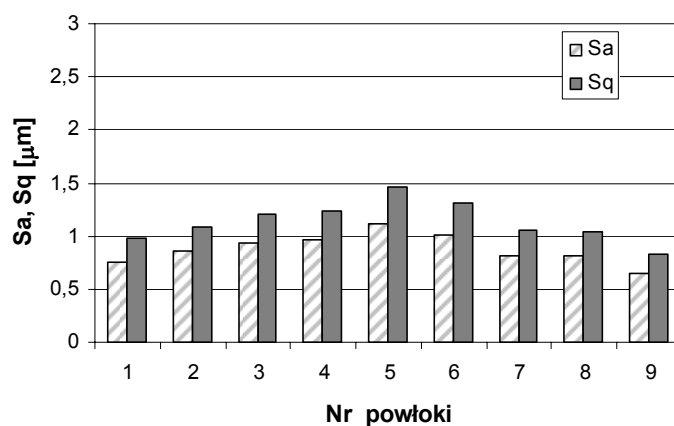
Badania stereometryczne powierzchni materiału podłoża EN AW-AlMg2 przed utlenieniem (rys. 65) wskazują na jego niewielką chropowatość. Porównując je z wynikami chropowatości powierzchni w ujęciu 3D dla powłok tlenkowych (rys. 66 i 67) można stwierdzić, że sposób przygotowania podłoża nie miał większego wpływu na topografie powierzchni badanych powłok. Badane parametry 3D ( $S_a$ ,  $S_q$ ) miały dla powłok tlenkowych wartości wyższe (w stosunku do podłoża), a różnice pomiędzy samymi powłokami wynikały prawdopodobnie z niejednorodności składu chemicznego stopu EN AW-AlMg2 (co ma istotny wpływ na szybkość narastania tlenku glinu).



Rys. 65. Średnie arytmetyczne Sa i geometryczne Sq odchylenie wysokości nierówności powierzchni podłoża aluminium od płaszczyzny odniesienia

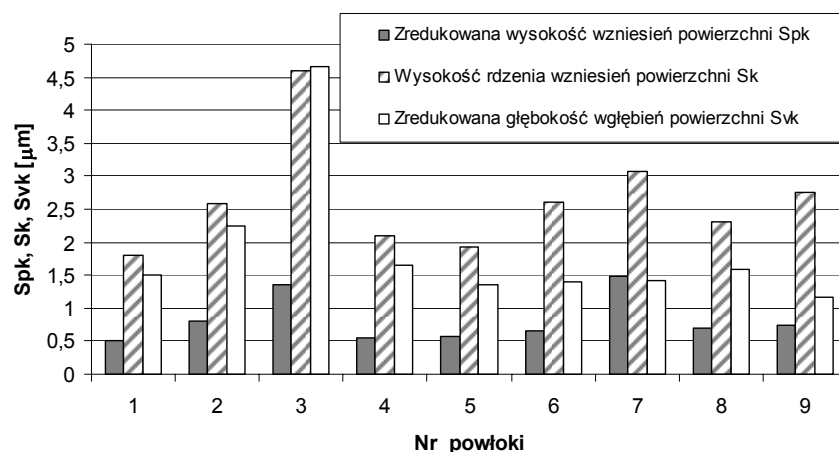


Rys. 66. Średnie arytmetyczne Sa i kwadratowe Sq odchylenie wysokości nierówności powierzchni powłok tlenkowych od płaszczyzny odniesienia (przed testem tribologicznym z tworzywem PEEK/BG)

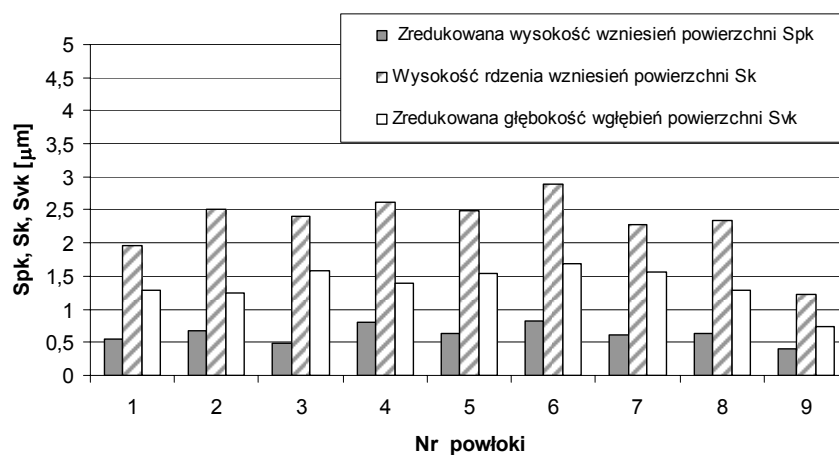


Rys. 67. Średnie arytmetyczne Sa i kwadratowe Sq odchylenie wysokości nierówności powierzchni powłok tlenkowych od płaszczyzny odniesienia (przed testem tribologicznym z tworzywem TG15)

O dobrej odporności na zużycie powłok tlenkowych (oprócz ich wysokiej mikrotwardości) świadczą również wartości parametrów krzywej nośności powierzchni (Spk, Sk i Svk), przedstawione na rysunkach 68 i 69. Uzyskane wyniki wskazują na niewielką podatność na zużywanie podczas docierania (małe Spk) i skłonności do adsorbowania filmu smarnego (wysokie Svk).



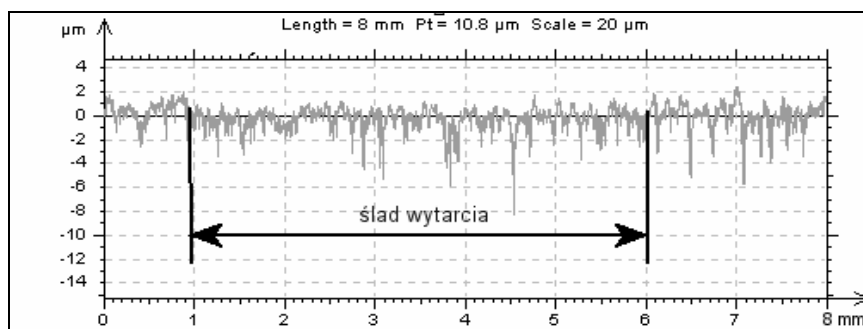
Rys. 68. Parametry krzywej nośności powierzchni powłok tlenkowych współpracujących z tworzywem PEEK/BG



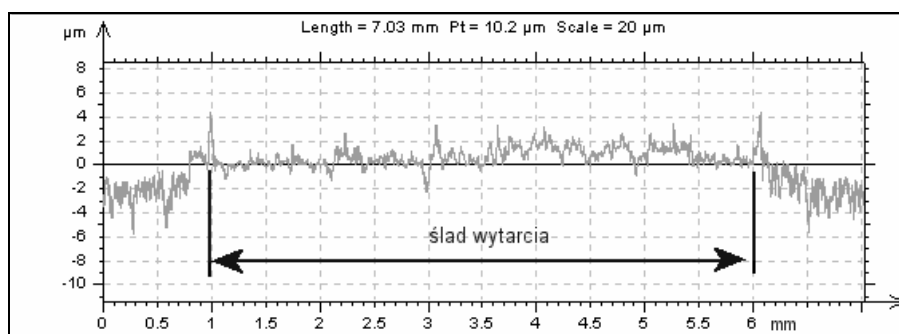
Rys. 69. Parametry krzywej nośności powierzchni powłok tlenkowych współpracujących z tworzywem TG15

Przeprowadzono również badania profili chropowatości ścieżek tarcia (filmów ślizgowych). By ocenić zużycie powłok tlenkowych. W przypadku skojarzenia PEEK/BG - APT większość przeciwpróbek wykazywała jedynie niewielki ślad wytarcia ( $1\div 3\text{ }\mu\text{m}$ ) widoczny na rys. 70. Natomiast w przypadku śladów tarcia powłok tlenkowych po

współpracy z tworzywem TG15, ich profile nie ujawniają zużycia lecz jedynie pojawienie się filmu ślizgowego (rys. 71). Wiąże się to zapewne z bardziej intensywnym zużyciem tworzywa TG15 oraz brakiem obecności twardych cząstek (włókno węglowe), jak to miało miejsce w przypadku tworzywa PEEK/BG.



Rys. 70. Profil chropowatości powierzchni warstwy tlenkowej po teście tribologicznym z tworzywem PEEK/BG



Rys. 71. Profil chropowatości powierzchni warstwy tlenkowej po teście tribologicznym z tworzywem TG15

### 3.4.5. Podsumowanie

Tworzywo TG15 (stosowane w praktyce) spełnia swoją rolę przy małych prędkościach ślizgania i naciskach powierzchniowych, natomiast z ich wzrostem rośnie intensywnie jego zużycie. Biorąc pod uwagę niski współczynnik tarcia (0,05-0,18) i stosunkowo niewielkie zużycie pary ślizgowej wydaje się, iż tworzywo PEEK/BG jest bardzo dobrym partnerem dla anodowej powłok tlenkowej, szczególnie w warunkach wysokich ciśnień, panujących w sprężarkach bezsmarowych. Z tego względu tworzywo PEEK/BG zostało wytypowane jako partner tribologiczny dla kompozytowej gradientowej warstwy węglowej.

### **3.5. Obróbka cieplno-chemiczna anodowych powłok tlenkowych**

Uzyskanie gradientowej warstwy powierzchniowej na bazie (osnowie) tlenku aluminium możliwe jest dzięki wykorzystaniu amorficznej kolumnowo-włóknistej struktury powłok tlenkowych, otrzymywanych na aluminium metodą anodowania twardego. Wbudowanie węgla lub jego związków w strukturę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  może odbywać się wieloma metodami. Dotychczas, wg dostępnej literatury, wykorzystywano w tym celu głównie metody CVD oraz pirolizę związków o dużej zawartości węgla, np.: piroliza acetyleny czy produktów polimeryzacji nitrilu kwasu akrylowego (patrz rozdział 2.4). Wysokie temperatury większości z tych metod (bliskie temperaturze topnienia aluminium lub powyżej niej) nie pozwalają na zastosowanie tak uzyskanych warstw na stopach aluminium w aplikacjach tribologicznych.

W przedstawionej pracy autor wykorzystał metodę uszczelniania chemicznego poprzez obróbkę termiczną powłoki tlenkowej w roztworze wodnym kwasów organicznych (kwasu bursztynowego  $(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ), w celu uzyskania gradientowej warstwy węglowej na bazie tlenku glinu. Uszczelnianie powłok tlenkowych prowadzi się w temperaturach znacznie niższych od temperatury rekrytalizacji podłoża aluminium, dlatego metoda ta jest przydatna do modyfikacji własności anodowych powłok tlenkowych, mających swoje zastosowanie w tribologii. Zasadniczym aspektem zaproponowanego rozwiązania jest sorpcja i rozkład związków organicznych w porach APT z jednoczesnym wydzieleniem węgla i jego związków w wyniku obróbki cieplno-chemicznej.

#### **3.5.1. Warunki obróbki cieplno-chemicznej**

Procesowi uszczelniania poddano powłoki tlenkowe uzyskiwane metodą anodowania twardego w elektrolicie wieloskładnikowym „wytypowanym” w pierwszy etapie pracy, tj. w elektrolicie na bazie kwasu siarkowego i szczawiowego z dodatkami kwasu ftalowego (skład A). Głównym argumentem wyboru tego właśnie elektrolitu była duża porowatość powierzchniowa, przy stosunkowo dużej mikrotwardości. Wysoka porowatość zapewnia większą sorpcyjność powłoki. Według literatury (rozdział 2.3.5) kwasy karboksylowe mają wysoką podatność do sorpcji i tworzenia związków z aluminium i jego tlenkiem. Wysoka

porowatość zapewnia więc większą ilość wbudowanego węgla i jego związków w strukturę  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Proces anodowania twardego prowadzono na próbkach ze stopu EN AW-AlMg2 o powierzchni  $11 \text{ cm}^2$ , stosując stałą gęstości ładunku elektrycznego  $240 \text{ A}\cdot\text{min}/\text{dm}^2$ . Zmiennymi parametrami procesu były: czas anodowania, temperatura oraz gęstość prądu  $j$  (tab.21).

Proces uszczelniania warstw tlenku glinu przeprowadzono w wodnym roztworze kwasu bursztynowego, w temperaturach kąpeli 368 lub 373 K oraz w czasie 20 lub 30 minut (tab. 22). Proces uszczelniania prowadzono w znacznie krótszym czasie niż typowo prowadzi się ten zabieg dla pełnego uszczelnienia. Powodem było zabezpieczenie przed obniżeniem własności mechanicznych powłoki tlenkowej, które może pojawiać się w wyniku znacznego jej uwodnienia – pojawienia się dużych zawartości faz  $\gamma\text{-AlOOH}$  i  $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ .

Tabela 21. Parametry procesu anodowania twardego

Nr próbki	Temperatura elektrolitu [K]	Anodowa gęstość prądu $j$ [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]	Czas anodowania [min]
1	293	2	120
2	293	3	80
3	293	4	60
4	308	2	120
5	308	3	80
6	308	4	60
7	293	2	120
8	293	3	80
9	293	4	60

Tabela 22. Parametry procesu uszczelniania

Nr próbki	Temperatura uszczelniania [K]	Czas uszczelniania [min]
1	368	20
2	368	20
3	368	20
4	368	20
5	368	20
6	368	20
7	373	30
8	373	30
9	373	30



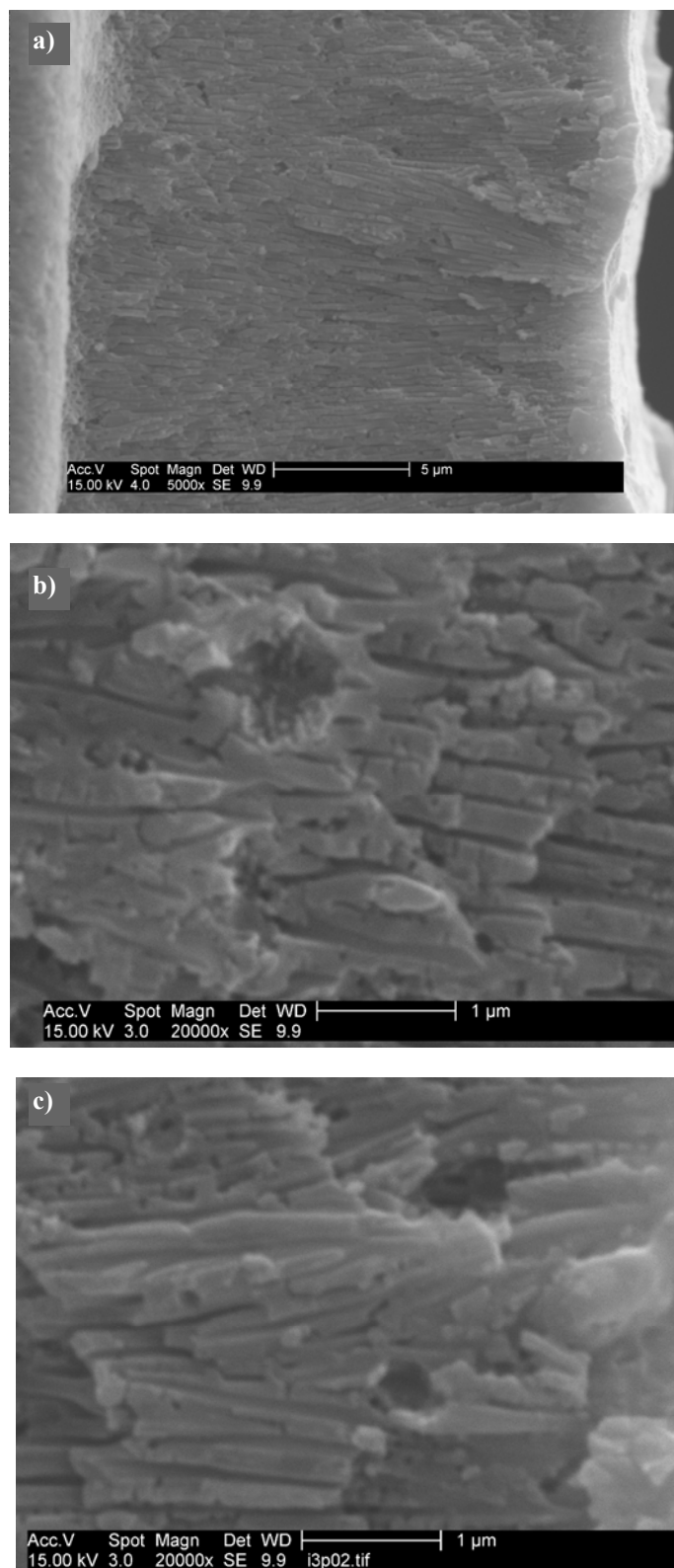
Po uszczelnianiu, powłoki tlenkowe płukano w wodzie destylowanej, osuszono i poddano badaniom mającym potwierdzić uzyskanie gradientowej warstwy węglowej na bazie tlenku glinu.

### **3.5.2. Badania struktury gradientowych warstw węglowych**

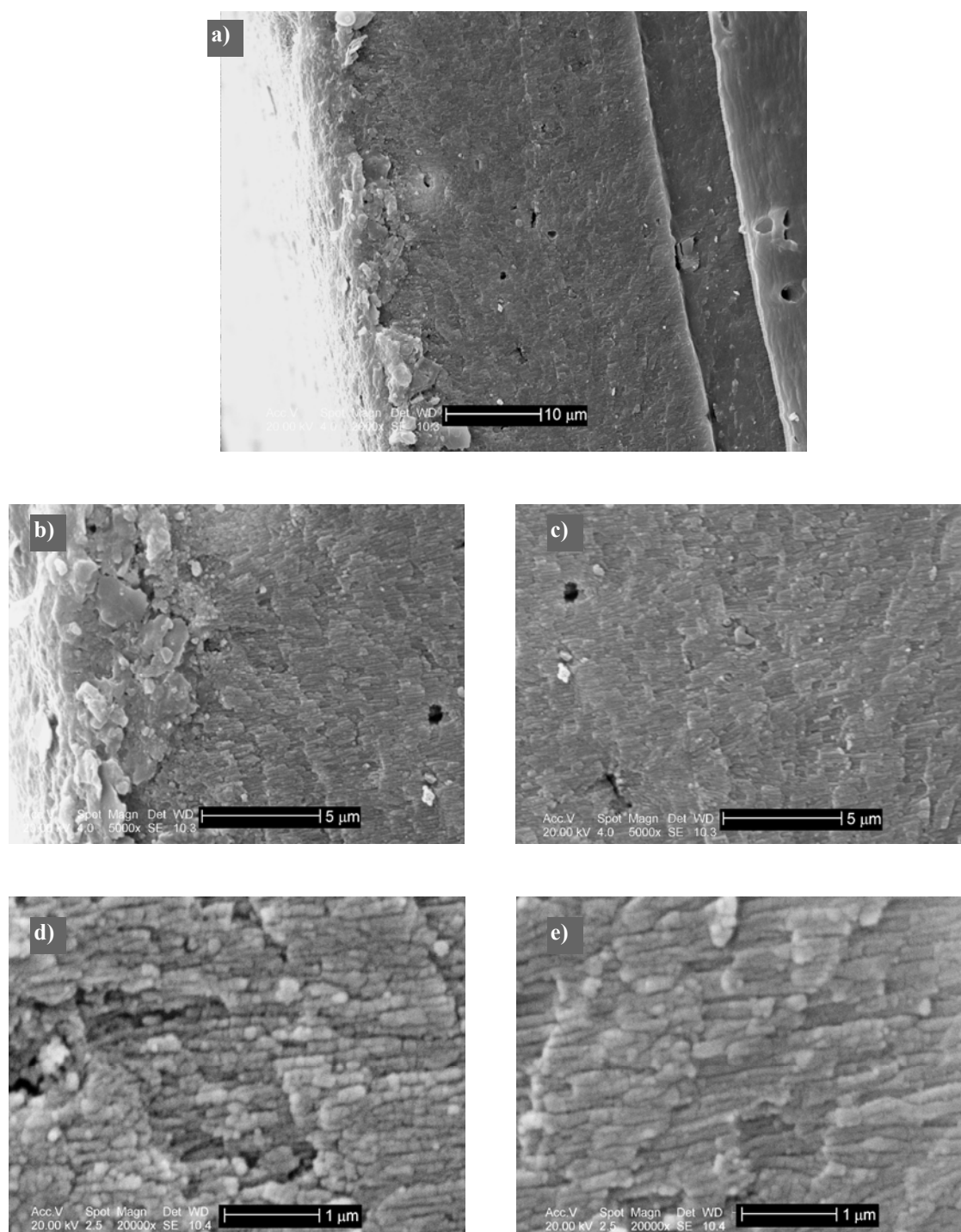
Powłoki tlenkowe, po procesie uszczelniania poddano badaniom na mikroskopie skaningowym Philips XL 30 ESEM/TMP. Celem tych badań była ocena struktury i morfologii uzyskanych powłok. Badane powierzchnie wstępnie oczyszczano w wodzie destylowanej przy użyciu płuczki ultradźwiękowej (w celu usunięcia zanieczyszczeń powierzchniowych) oraz napyłano złotem, celem wyeliminowania zjawiska silnego elektryzowania się badanych powierzchni (tlenek glinu jest dielektrykiem). Po napyleniu powłoki tlenkowe poddano analizie mikroskopowej w trybie wysokopróżniowym przy użyciu detektora SE.

Zdjęcia mikroskopowe wykonywano przy powiększeniach od 1000 do 50000 x, w zależności od rodzaju badanych powierzchni (zgląd poprzeczny, powierzchnia powłoki lub jej przełom).

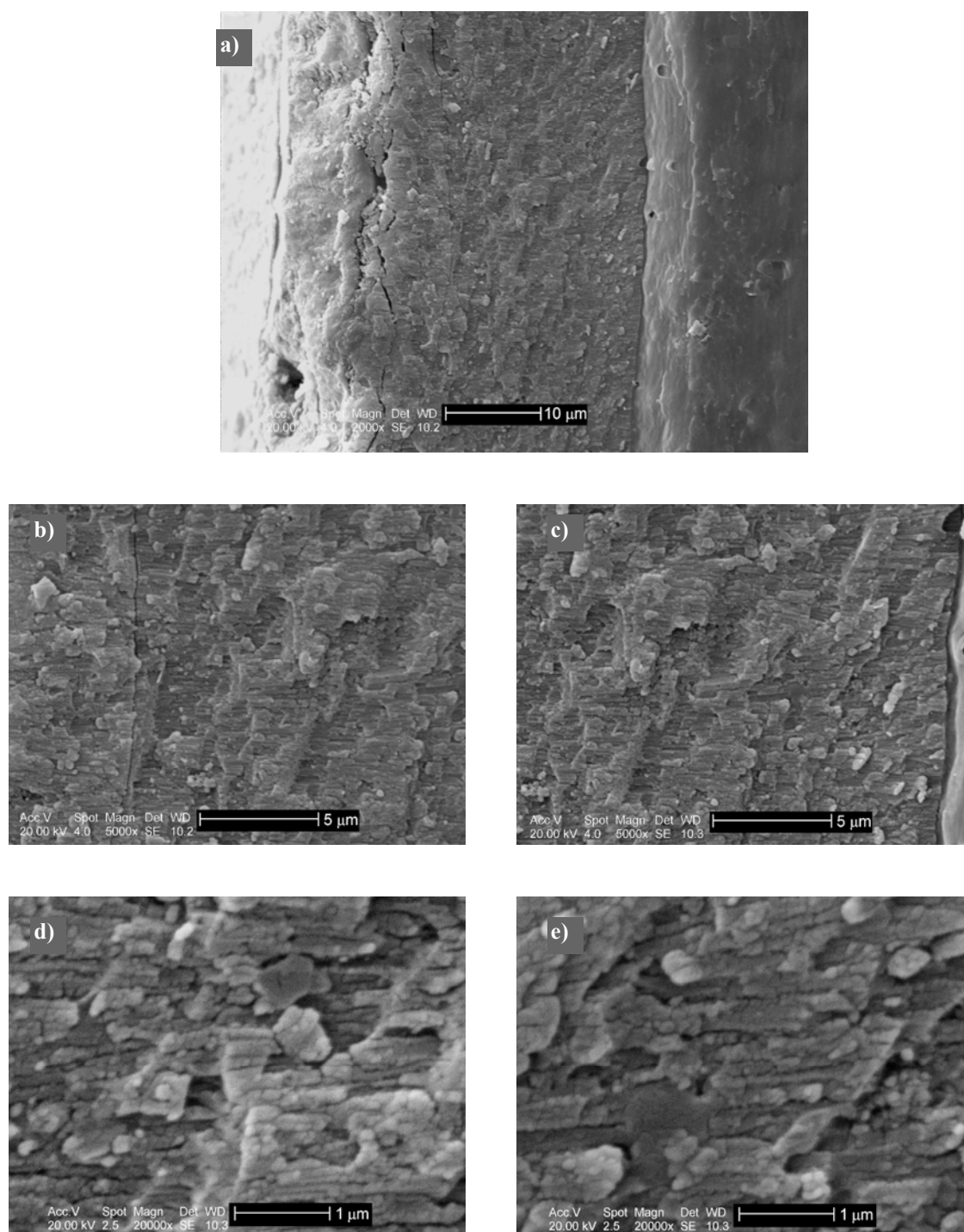
Badania mikrostruktury otrzymanych powłok tlenkowych przeprowadzono z ich przełomów poprzecznych oraz zglądów metalograficznych. Zgłady poprzeczne wykonano przez inkludowanie próbek dwuskładnikowym klejem Duracryl Plus, a następnie szlifowanie ich na papierze wodnym o gradacji 220÷2000 i polerowanie na filcu. Podczas polerowania zglądów metalograficznych wykorzystano także zawieszinę polerską w postaci drobin krystalicznego tlenku glinu. Głównym celem tych badań było wykazanie gradientowej zmiany struktury w poprzek grubości powłok. Przykładowe zdjęcia przełomów powłok tlenkowych, uzyskanych w różnych warunkach procesu anodowania i obróbki cieplno-chemicznej w przedstawiają poniższe rysunki.



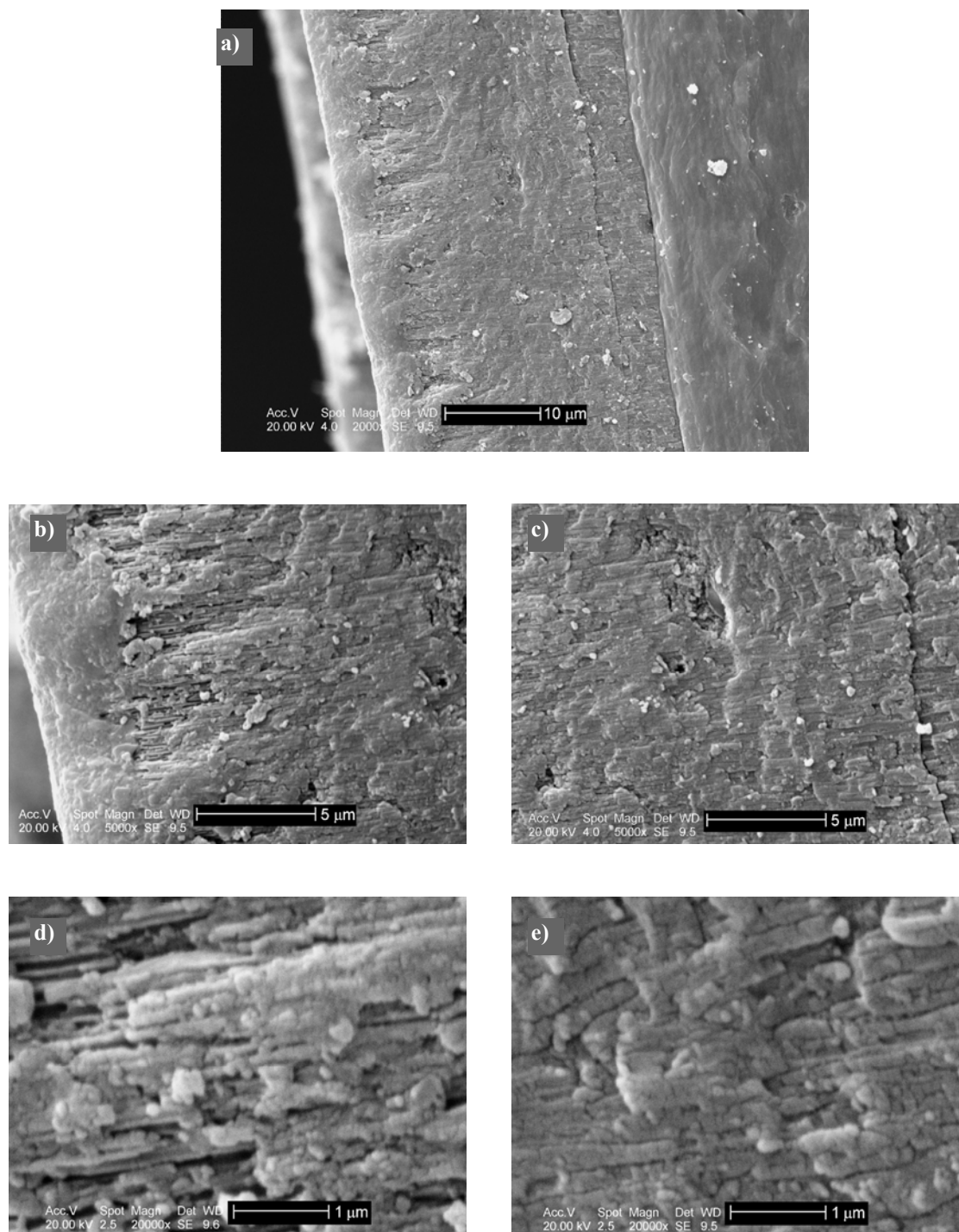
Rys. 72. Obraz SEM powierzchni przełomu powłoki tlenkowej wytworzonej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądowej  $3 \text{ A/dm}^2$ , powiększenie: a) 5000 x; b) 20000 x, 5 μm od podłoża, c) 20000 x, 5 μm od powierzchni



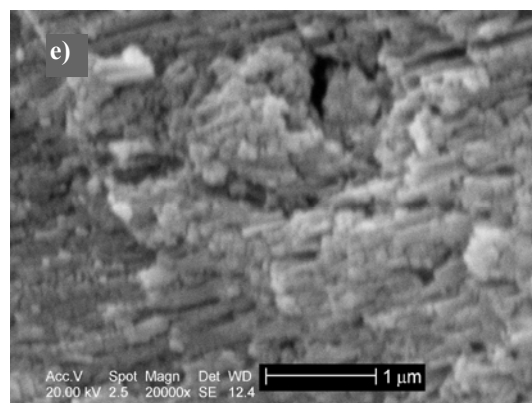
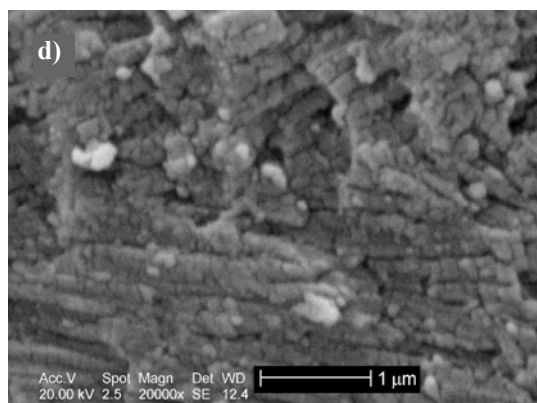
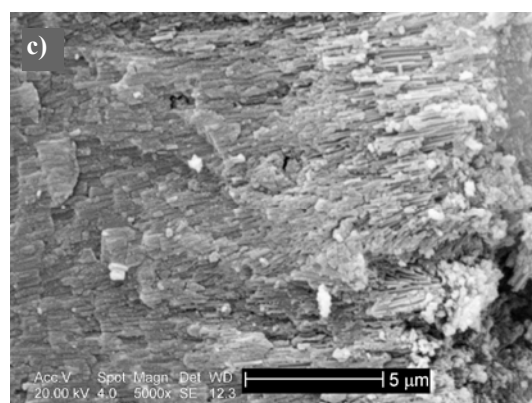
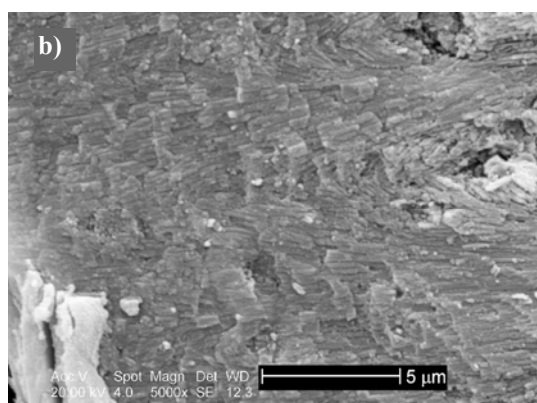
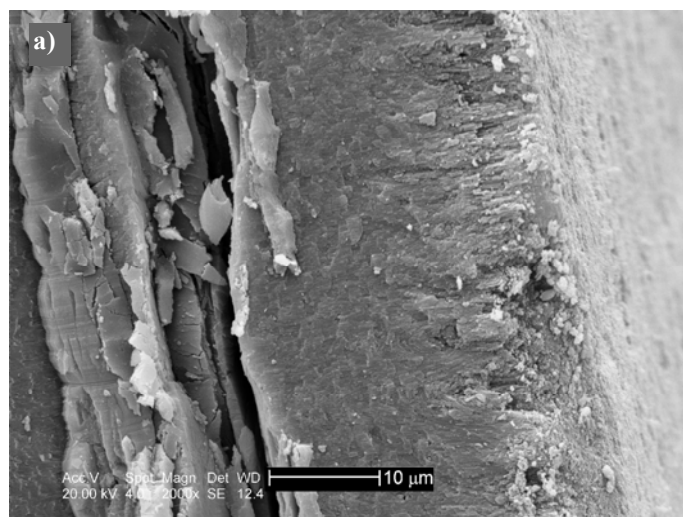
Rys. 73. Obraz SEM powierzchni przełomu powłoki tlenkowej wytworzonej w temperaturze 308 K i przy gęstości prądowej  $2 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 minut w 368 K przy różnym powiększeniu: a) 2000 x; b), c) 5000 x; d, e) 20000 x. Zdjęcia b) i d) wykonane w odległości 5 μm od powierzchni, zdjęcia c) i e) 20 μm od powierzchni powłoki



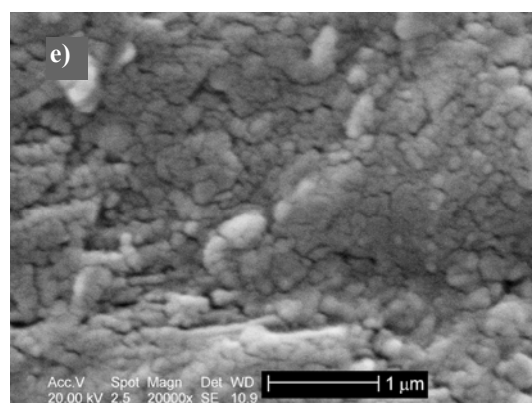
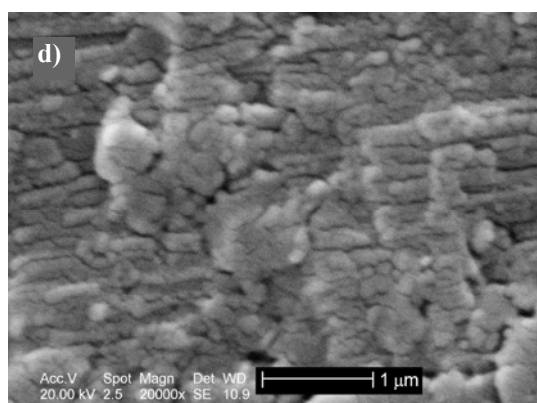
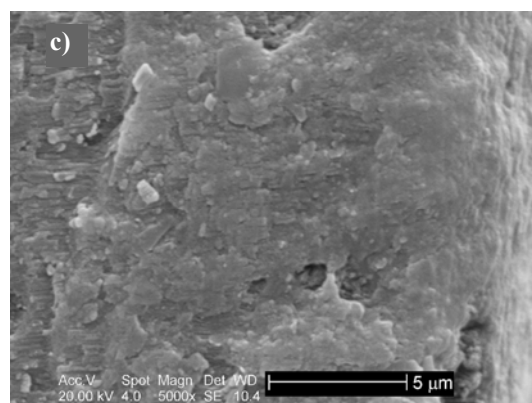
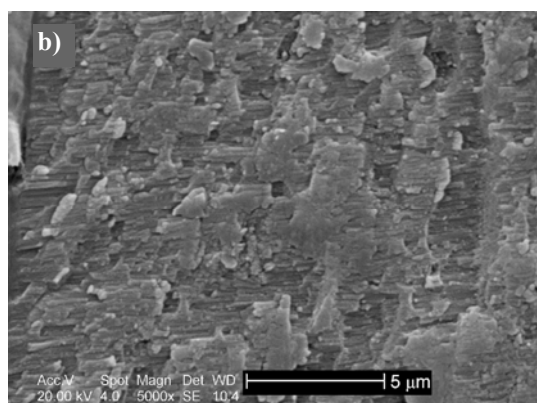
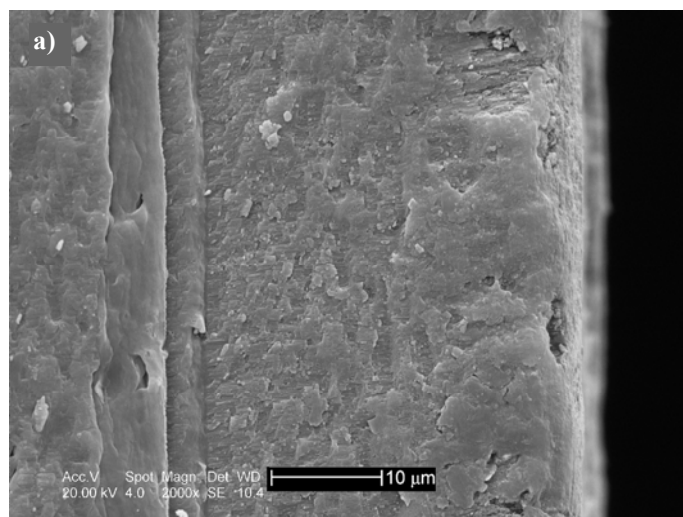
Rys. 74. Obraz SEM powierzchni przełomu powłoki tlenkowej wytworzonej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądowej  $2 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 30 minut w 373K przy różnym powiększeniu: a) 2000 x; b), c) 5000 x; d, e) 20000 x. Zdjęcia b) i d) wykonane w odległości 5 μm od powierzchni, zdjęcia c) i e) 20 μm od powierzchni powłoki



Rys. 75. Obraz SEM powierzchni przelomu powłoki tlenkowej wytworzonej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądowej  $4 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 minut w 368K przy różnym powiększeniu: a) 2000 x; b), c) 5000 x; d, e) 20000 x. Zdjęcia b) i d) wykonane w odległości 5  $\mu\text{m}$  od powierzchni, zdjęcia c) i e) 20  $\mu\text{m}$  od powierzchni powłoki



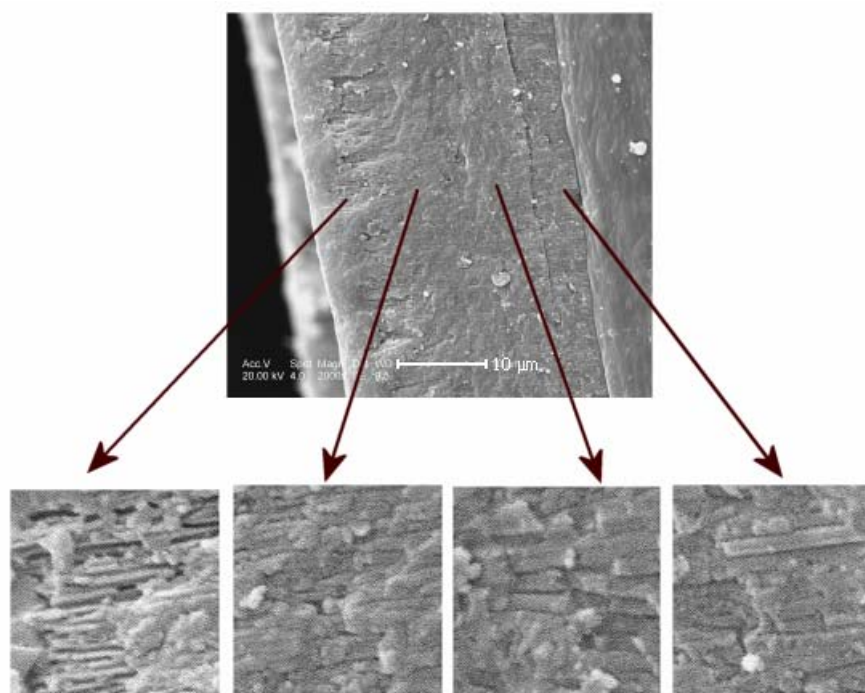
Rys. 76. Obraz SEM powierzchni przełomu powłoki tlenkowej wytworzonej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądowej  $3 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 minut w 368 K przy różnym powiększeniu: a) 2000 x; b), c) 5000 x; d, e) 20000 x. Zdjęcia c) i e) wykonane w odległości 5  $\mu\text{m}$  od powierzchni, zdjęcia b) i d) 20  $\mu\text{m}$  od powierzchni powłoki



Rys. 77. Obraz SEM powierzchni przełomu powłoki tlenkowej wytworzonej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądowej  $2 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 minut w 368 K przy różnym powiększeniu: a) 2000 x; b), c) 5000 x; d, e) 2000 x. Zdjęcia c) i e) wykonane w odległości  $5 \mu\text{m}$  od powierzchni, zdjęcia b) i d)  $20 \mu\text{m}$  od powierzchni powłoki



Uzyskane zdjęcia przełomów i zglądów poprzecznych powłok tlenkowych po uszczelnieniu posłużyły do scharakteryzowania ich mikrostruktury. Przedstawione na rys. 73÷77 zdjęcia wskazują na zachowanie kolumnowej struktury powłok tlenkowych po zastosowanej obróbce cieplno-chemicznej, charakterystycznej dla amorficznej fazy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Z obserwacji zdjęć mikroskopowych można wnioskować, że nastąpiła zmiana grubości włókien (ścianek komórek amorficznego tlenku glinu) lub nawet ich zlepianie (rys. 77 c i e) poprzez wydzielony składnik kompozytowy lub/i spęcznie spowodowane znacznym uwodnieniem (co widać na rys. 73÷77 d i e). Na prezentowanych zdjęciach przełomów można zauważyć również równoległe do podłoża pęknięcia powłok (na rysunkach 73÷77 a), które są efektem zabiegu przełamywania powłoki - struktura po obu stronach pęknięć jest taka sama (co jest widoczne na rys. 75c). W celu oceny wpływu warunków wytwarzania powłok na ich mikrostrukturę dokonano pomiaru grubości włókien tlenku glinu (ze zdjęć za pomocą programu Paint Shop Pro v.10) w czterech strefach przełomów (rys. 78), tj. w odległościach 5, 12,5; 20 i 27,5  $\mu\text{m}$  od powierzchni.

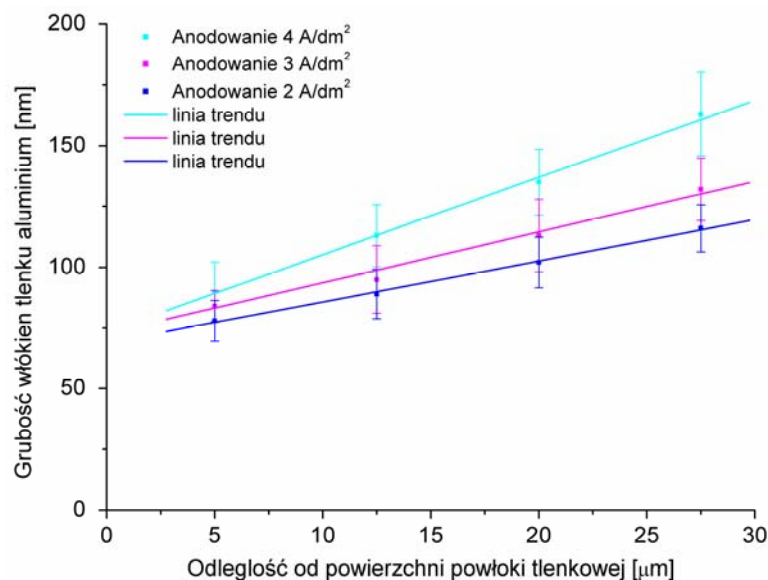


Rys. 78. Miejsca oznaczania średnic włókien tlenku glinu ze zdjęć mikroskopowych przełomów powłok tlenkowych po uszczelnianiu

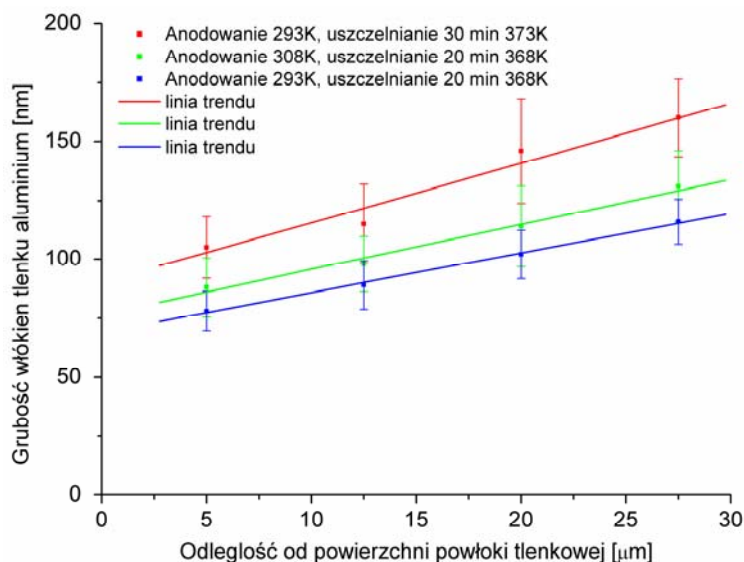
Uzyskane wyniki zmian grubości średnic włókien tlenku glinu (rys. 79, 80, 81, tab. 23) wskazują, iż niezależnie od warunków anodowania i zastosowanej obróbki cieplno-chemicznej wykazują one gradientową zależność w funkcji odległości od powierzchni



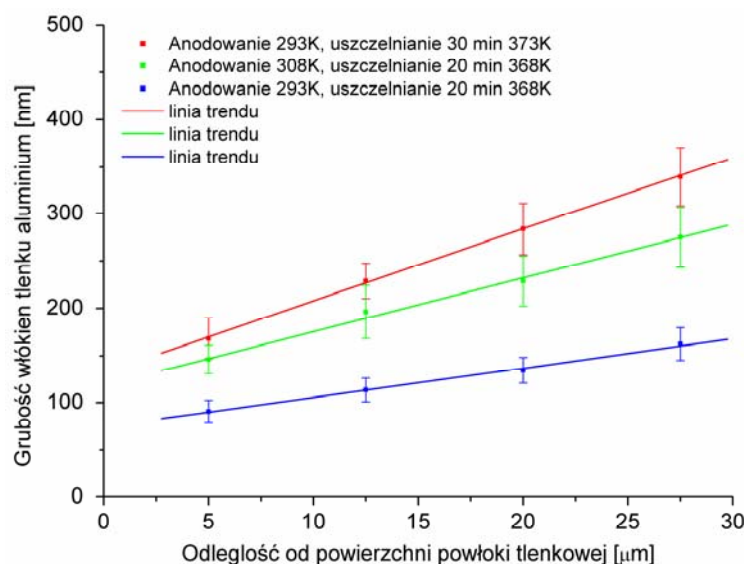
powłoki tlenkowej. Oznacza to stożkowy kształt zarówno „włókien” (ścianek komórek tlenku glinu), jak i porów. Może to w konsekwencji powodować gradientową zmianę własności fizyko-chemicznych.



Rys. 79. Zmiany średnic włókien tlenku glinu w funkcji grubości powłok tlenkowych po obróbce cieplno-chemicznej w temperaturze 368 K, uzyskanych przy różnych wartościach anodowej gęstości prądowej w temperaturze 293 K



Rys. 80. Zmiany średnic włókien tlenku glinu w funkcji grubości powłok tlenkowych po obróbce cieplno-chemicznej, uzyskanych przy różnych wartościach temperatury elektrolitu i przy anodowej gęstości prądowej 2 A/dm<sup>2</sup> oraz poddanych obróbce cieplno-chemicznej w różnym czasie i temperaturach



Rys. 81. Zmiany średnic włókien tlenku glinu w funkcji grubości powłok tlenkowych po obróbce cieplno-chemicznej, uzyskanych przy różnych wartościach temperatury elektrolitu i przy anodowej gęstości prądu  $4 \text{ A/dm}^2$  oraz poddanych obróbce cieplno-chemicznej w różnym czasie i temperaturach

Z przedstawionych na rys. 79 zależności wynika również, iż ze wzrostem anodowej gęstości prądu wzrasta grubość „włókien” powłoki tlenkowej poddanej obróbce cieplno-chemicznej w kwasie bursztynowym. Znacznie większy wpływ na zmianę grubości ścianek komórek tlenku glinu wywołuje natomiast temperatura elektrolitu podczas anodowania twardego oraz warunki temperaturowe i czasowe obróbki cieplno-chemicznej. Zależności przedstawione na rys. 80 i 81 dowodzą, iż wzrost temperatury procesu anodowania i uszczelniania prowadzi do zwiększenia grubości ścianek komórek tlenku glinu. Powyższa zależność jest szczególnie wyraźna w przypadku powłok anodowanych przy anodowej gęstości prądu  $4 \text{ A/dm}^2$  (Rys. 81). Świadczyć to może o zwiększonym uszczelnieniu lub/i wydzielaniu składnika kompozytowego ze wzrostem temperatury i czasu procesu obróbki cieplno-chemicznej, co jest zgodne z literaturą. Ponadto wzrost temperatury podczas anodowania (prowadzący w istocie do wzrostu porowatości) zapewnia również wzrost skuteczności ww. procesów, gdyż - w przeciwnym wypadku - prowadziłyby do zmniejszenia grubości „włókien” w stosunku do powłok wytworzonych w procesie anodowania twardego w niższej temperaturze.

Tabela 23. Wyniki pomiarów grubości włókien powłok tlenkowych po uszczelnieniu w kwasie bursztynowym

Anodowanie		Uszczelnianie		Grubość włókien	Odległość od powierzchni powłoki tlenkowej			
Temperatura elektrolitu [K]	Anodowa gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]	Temperatura [K]	Czas [minut]		5 µm	12,5 µm	20 µm	27,5 µm
293	2	368	20	Grubość włókien Gw [nm]	78	89	102	116
				Odchylenie standardowe SGw [nm]	8,4	10,2	10,3	9,6
293	3	368	20	Grubość włókien Gw [nm]	84	95	113	132
				Odchylenie standardowe SGw [nm]	6,5	13,9	14,9	12,9
293	4	368	20	Grubość włókien Gw [nm]	90	113	135	163
				Odchylenie standardowe SGw [nm]	12,2	12,7	13,6	17,2
308	2	368	20	Grubość włókien Gw [nm]	88	98	114	131
				Odchylenie standardowe SGw [nm]	12,4	11,8	17,2	15,2
308	4	368	20	Grubość włókien Gw [nm]	146	196	229	275
				Odchylenie standardowe SGw [nm]	14,9	28	26,4	31,5
293	2	373	30	Grubość włókien Gw [nm]	105	115	146	160
				Odchylenie standardowe SGw [nm]	13,2	17	22,1	16,5
293	4	373	30	Grubość włókien Gw [nm]	168	229	284	339
				Odchylenie standardowe SGw [nm]	21,4	18,6	27,3	31,1

Tabela 24. Parametry regresji liniowej zmiany grubości włókien w poprzek grubości powłok uszczelnianych w kwasie bursztynowym

Anodowanie		Uszczelnianie		Parametry regresji liniowej grubości włókien						
Temperatura elektrolitu [K]	Anodowa gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]	Temperatura [K]	Czas [minut]	Współczynniki		Błąd standardowy	t Stat	Wartość-p	Statystyki	
				Przecięcie	68,7	3,25	21,1	1,32E-22	Współczynnik R <sup>2</sup>	Błąd standardowy
293	2	368	20	Zmienna X 1	1,7	0,18	9,5	1,07E-11		
293	3	368	20	Przecięcie	70,8	4,24	16,7	4,34E-19	0,697	12,29
				Zmienna X 1	2,2	0,23	9,3	2,18E-11		
293	4	368	20	Przecięcie	73,8	4,75	15,5	4,72E-18	0,797	13,96
				Zmienna X 1	3,2	0,26	12,2	1,04E-14		
308	2	368	20	Przecięcie	76	4,83	15,7	3,24E-18	0,588	14,03
				Zmienna X 1	1,9	0,26	7,4	7,88E-09		
308	4	368	20	Przecięcie	120,7	8,79	13,7	2,66E-16	0,78	25,71
				Zmienna X 1	5,6	0,48	11,6	4,49E-14		
293	2	373	30	Przecięcie	89,2	6,05	14,7	2,71E-17	0,609	17,56
				Zmienna X 1	2,6	0,33	7,9	1,74E-09		
293	4	373	30	Przecięcie	131,9	8,43	15,65	3,72E-18	0,877	24,4
				Zmienna X 1	7,5	0,46	16,44	7,30E-19		

Ponadto prezentowane w tab. 24 wartości parametrów trendów liniowych (regresji liniowej) przedstawionych na rysunkach 79, 80 i 81 świadczą, iż opisywanym powyżej zależnościom towarzyszy również wzrost intensywności zmian grubości „włókien” (reprezentowany przez wartość współczynnika  $X_1$  w tabeli 24). Dotyczy on zarówno zmian wywołanych gęstością prądu podczas anodowania twardego, jak i temperaturą procesów anodowania i uszczelniania. Oznacza to, iż poprzez zmianę temperatury zastosowanych procesów można sterować zarówno wartością grubości, jak i intensywnością jej zmiany w poprzek grubości powłoki tlenkowej. Przedstawione w tab. 24 wyniki potwierdzają również istotność założenia o gradientowości struktury tlenku aluminium poddanego obróbce cieplno-chemicznej w kwasie bursztynowym.

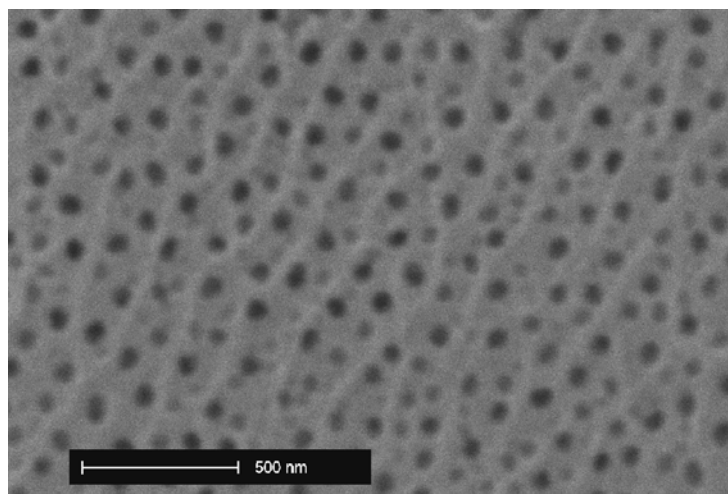
Dla uwidocznienia wpływu zastosowanego procesu uszczelniania na strukturę powłoki tlenku glinu, załączono w pracy obraz mikroskopowy warstwy nieuszczelnianej (rys. 72). Z porównania wynika, iż warstwy podane jedynie anodowaniu twardemu wykazują bardzo wyraźną włóknistą strukturę – bez spęczeń i zlepień, widocznych w przypadku powłok poddanych obróbce cieplno-chemicznej (rys. 73÷77). Powłoki uszczelniane charakteryzują się również 2÷5  $\mu\text{m}$ -wym obszarem (od powierzchni) o bardziej intensywnym stopniu wydzielania produktów obróbki cieplnej.

### **3.5.3. Badania morfologii gradientowych warstw węglowych**

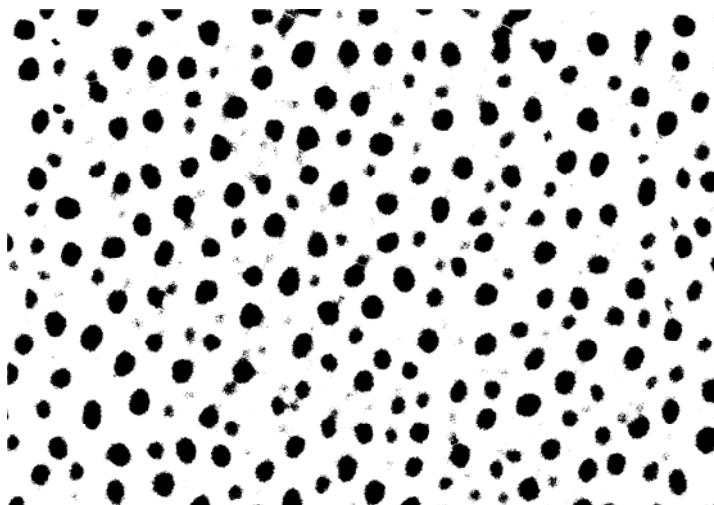
Anodowe powłoki tlenkowe wytwarzane w różnych temperaturach elektrolitu i przy różnych gęstościach prądowych odznaczają się różną morfologią powierzchni. Zmienia się wówczas rozkład, wielkość i całkowita powierzchnia porów – jak wynika z literatury [33, 133, 141-143]. Zmiana porowatości powierzchniowej może mieć również wpływ na skuteczność osadzenia w porach tlenku aluminium składnika kompozytowego. Z tego względu autor podjął badania morfologii powłok tlenkowych przed i po obróbce cieplno-chemicznej w kwasie bursztynowym. Takie podejście umożliwiło w efekcie ocenę wpływu warunków anodowania i uszczelniania na skuteczność wydzielania węgla i jego związków (analizując również zmianę składu chemicznego).

## Morfologia powłok przed obróbką cieplno-chemiczną

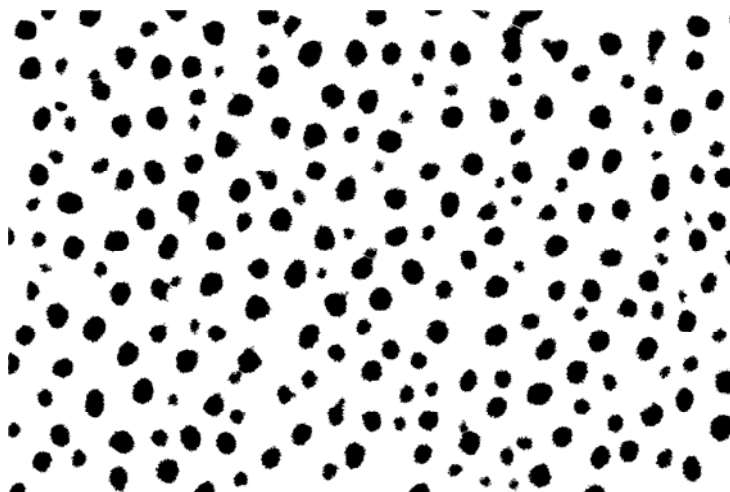
Badania morfologiczne przeprowadzano metodą analizy obrazu przy użyciu programu ImageJ 1.33u. Badaniom poddano wycinki zdjęć SEM powierzchni próbek o wymiarze  $1,54 \times 2,31 \mu\text{m}$ . Analizę obrazu poprzedzono operacjami: konwersji do obrazu szarego oraz binaryzacji badanych wycinków zdjęć (rys. 82 i 83). Obraz binarny zdjęć SEM badanych powłok zawierał dużą ilość szumów. By uniknąć ich wpływu w analizie brano pod uwagę obiekty (pory), których pola powierzchni było większe od  $600 \text{ nm}^2$ . Przy mniejszym poziomie wielkości obiektów - rosła znacznie ilość obiektów, bez istotnego wzrostu porowatości. Tak filtrowany obraz zawierał jedynie duże i średnie obiekty, które w 100% reprezentowały obecne na powierzchni powłok pory (rys. 84).



Rys. 82. Obraz szary wycinka zdjęcia SEM powierzchni powłoki tlenkowej

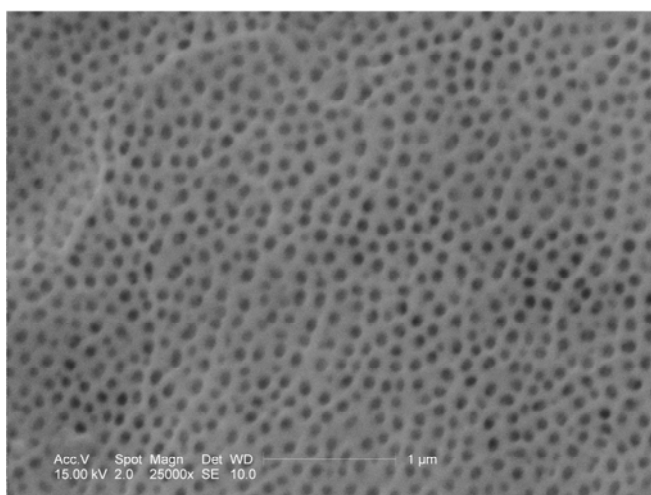


Rys. 83. Obraz binarny wycinka zdjęcia SEM powierzchni powłoki tlenkowej

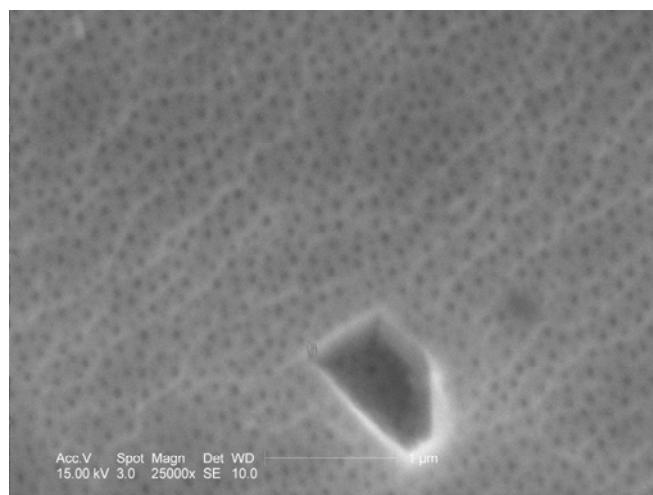


Rys. 84. Obraz binarny wycinka zdjęcia SEM powierzchni powłoki tlenkowej po usunięciu obiektów mniejszych od  $600 \text{ nm}^2$

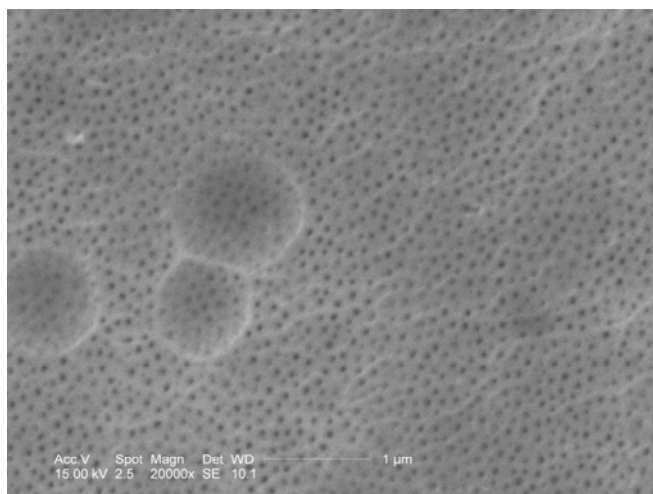
Analizie morfologicznej poddano powłoki wytworzone metodą anodowania twardego przy anodowej gęstości prądu 2, 3 i  $4 \text{ A/dm}^2$  i w temperaturze 293 K. Badano również próbkę otrzymaną w temperaturze 308 K i przy  $j = 3 \text{ A/dm}^2$ . Zdjęcia SEM powierzchni ww. powłok prezentują rys. 85 ÷ 88. Założono, iż taki dobór analizowanych powłok pozwoli określić charakterystykę wpływu warunków temperaturowo-prądowych na uzyskiwaną porowatość powierzchniową powłok tlenkowych.



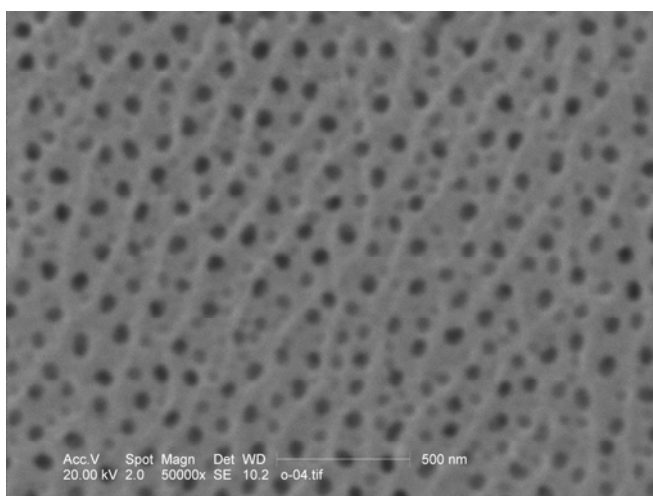
Rys. 85. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytworzonej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$



Rys. 86. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytworzonej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup>



Rys. 87. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytworzonej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądu 4 A/dm<sup>2</sup>



Rys. 88. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytworzonej w temperaturze 308 K i przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup>



Przeprowadzona analiza obrazu polegała na obliczeniu całkowitego pola powierzchni wszystkich porów, a - znając powierzchnie badanego obrazu - porowatości powierzchniowej, ilości i pól powierzchni poszczególnych obiektów (por), średnicy obiektów oraz ich średnicy Fereta. Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 25.

Tabela 25. Wyniki analizy morfologii powierzchni powłok tlenkowych wytworzonych metodą anodowa twardego

	Warunki anodowania twardego							
	2 A/dm <sup>2</sup> 293K		3 A/dm <sup>2</sup> 293K		4 A/dm <sup>2</sup> 293K		3 A/dm <sup>2</sup> 308K	
		Odch. Stand.		Odch. Stand.		Odch. stand.		Odch. stand.
Średnie pole powierzchni porów [nm <sup>2</sup> ]	5696	2790	1832	813	2524	1334	2736	1203
Porowatość powierzchniowa [%]	33,90		9,90		12,70		18	
Średnica Fereta porów [nm]	116,6	38,7	64,8	15,9	79,4	19,9	71,1	15,2
Średnia średnica porów [nm]	82,5	21,2	47,0	10,9	54,1	14,9	57,2	12,9
Liczba porów na mm <sup>2</sup> x 10 <sup>6</sup>	60		54		51		66	

Uzyskane wyniki wskazują na bardzo dużą porowatość powierzchniową powłok (ok. 34%) wytwarzanych przy gęstości prądowej 2 A/dm<sup>2</sup> w stosunku do powłok uzyskiwanych przy wyższych gęstościach prądowych. Zmiana gęstości z 3 na 4 A/dm<sup>2</sup> nie wywołuje już tak istotnych różnic w porowatości. Najmniejszą porowatością odznaczały się natomiast powłoki uzyskiwane przy 3 A/dm<sup>2</sup> i w temperaturze 293 K. Zauważyć można również (tab. 25), że wzrost temperatury elektrolitu z 293 na 308 K wywołuje niemal dwukrotne zwiększenie porowatości powierzchniowej anodowych powłok tlenkowych. Natomiast liczebność porów oraz ich średnice rosną wraz ze zmniejszeniem gęstości prądowej oraz ze wzrostem temperatury. Pod względem porowatości korzystne wydają się więc powłoki wytwarzane przy  $j = 2 \text{ A/dm}^2$  i w 293 K lub przy wyższych gęstościach prądowych, lecz w podwyższonej temperaturze. Wydaje się, iż najlepszym sposobem wzrostu porowatości – a w efekcie prawdopodobnie skuteczniejszego zabudowania porów produktami obróbki cieplno-chemicznej – jest prowadzenie procesu w wysokiej temperaturze. Dla zastosowań tribologicznych konieczna jest jednak weryfikacja ścieralności i mikrotwardości tak

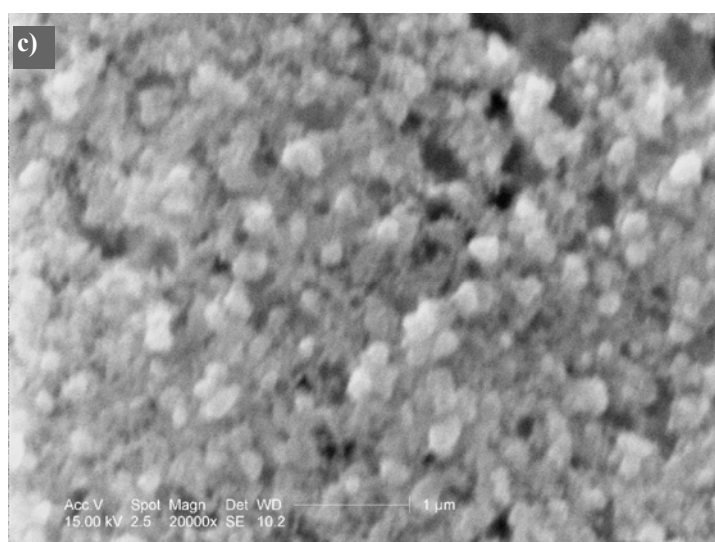
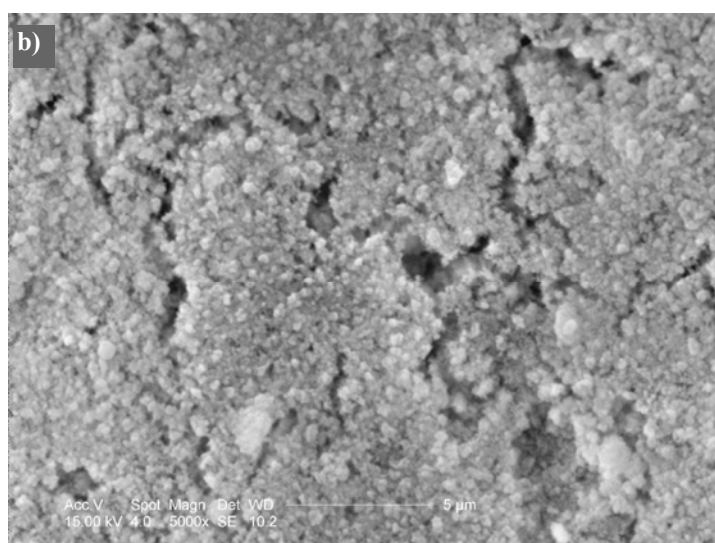
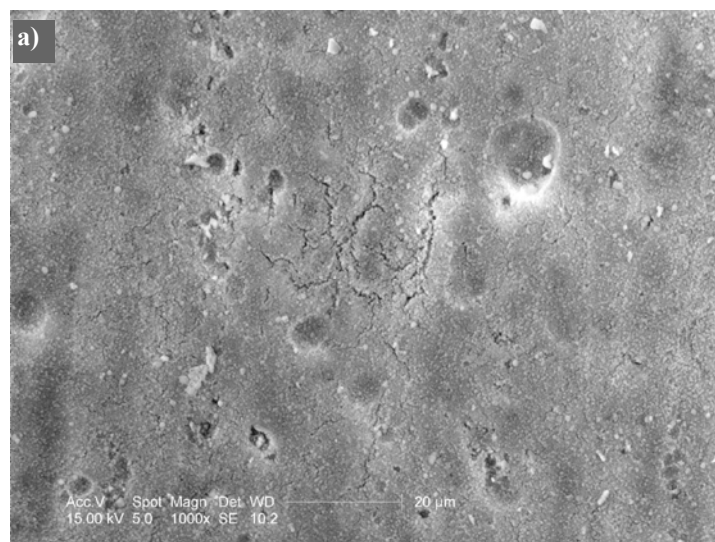
uzyskanych warstw, gdyż jak wskazuje literatura ww. właściwości istotnie zależą od temperatury prowadzonego procesu anodowania twardego. Zdjęcia morfologii anodowych powłok tlenkowych (rys. 86-87) wskazują na występowanie również porów o rozmiarach w skali mikro, co jest typowe dla morfologii anodowych powłok tlenkowych otrzymywanych metodą anodowania twardego w elektrolitach z dodatkami kwasów organicznych [180].

### **Morfologia powłok po obróbce cieplno-chemicznej**

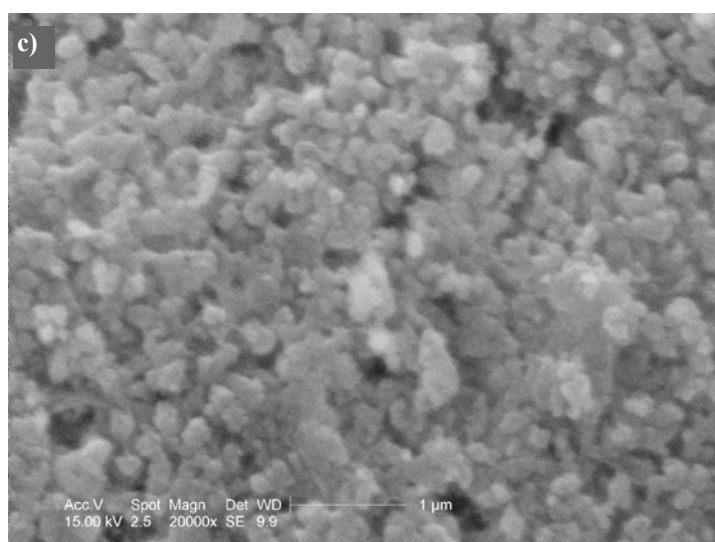
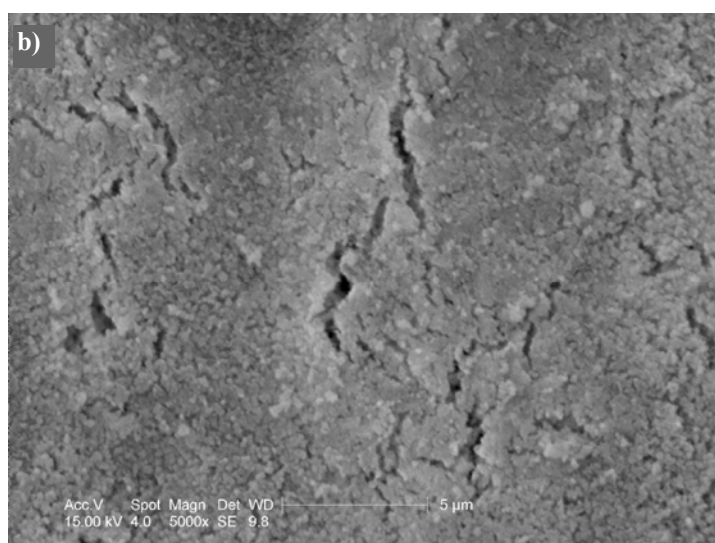
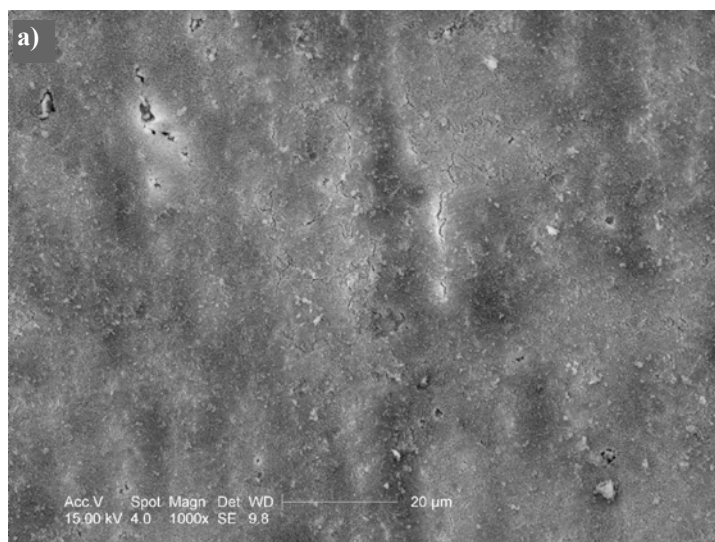
Celem przeprowadzonej obróbki cieplno-chemicznej było wydzielenie węgla – w wyniku rozkładu termicznego kwasu bursztynowego lub/i kwasu ftalowego (jako pozostałość po procesie anodowania twardego) oraz reakcji chemicznego uszczelniania – w porach i na powierzchni powłoki tlenkowej. W wyniku przeprowadzonej obróbki cieplno-chemicznej powinna więc zmienić się również morfologia powierzchni wytworzonych powłok tlenkowych. Zmiana ta wiąże się częściowym uszczelnieniem powłoki, a więc wytworzeniem nowej fazy w postaci uwodnionego tlenku glinu (np.: bemitu).

Badaniom morfologii poddano powierzchnie powłok wytwarzanych i uszczelnianych chemicznie w warunkach podanych w tabelach 21 i 22, str. 115. W celu określenia zmian morfologicznych (wielkości wydzieleń, ich charakteru, uszczelnienia por) dokonano analizy zdjęć SEM powierzchni powłok w różnych skalach przedstawionych na rys. 88 ÷ 96.

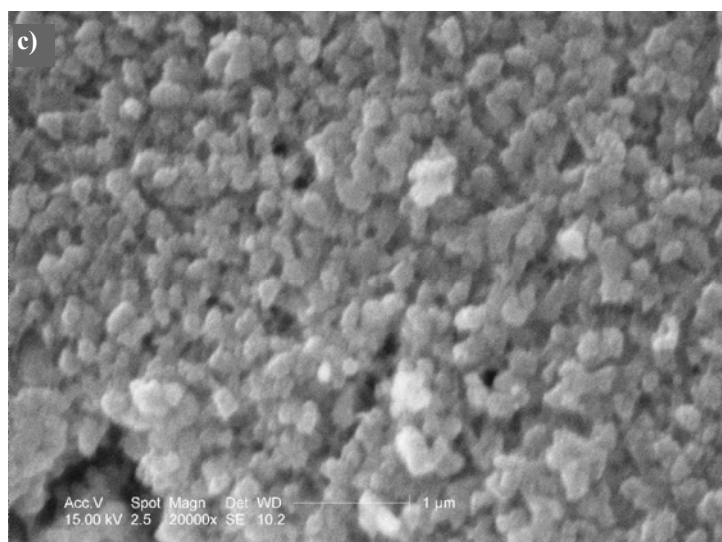
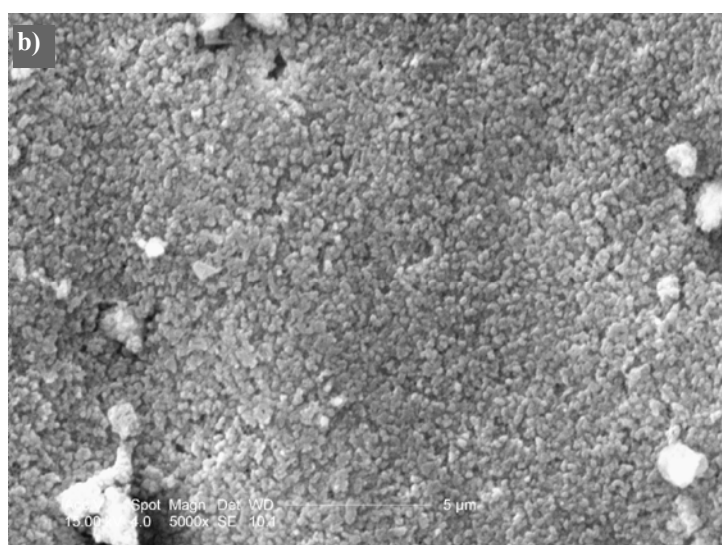
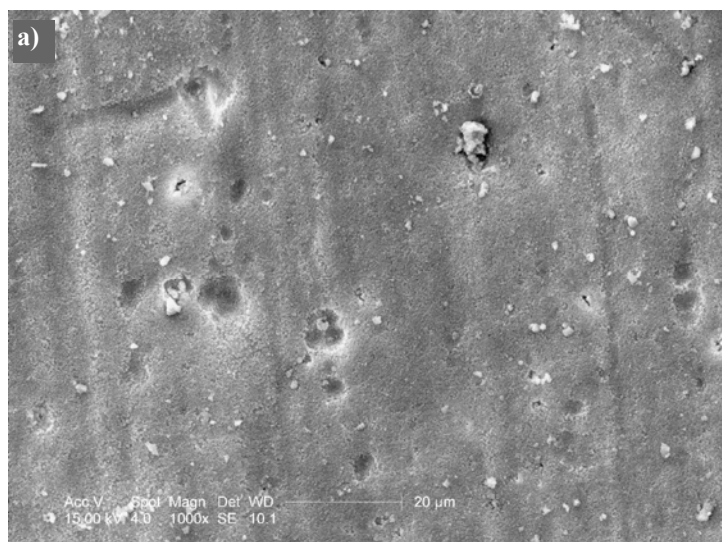
Pomiary średnic wydzieleń (produktów procesu uszczelniania w postaci uwodnionego tlenku glinu, węgla i jego związków) na powierzchniach APT przeprowadzono za pomocą programu graficznego Paint Shop Pro v. 10. Pomiarów tych nie przeprowadzano metodą analizy obrazu, poprzez komputerowe analizowanie obiektów na obrazie binarnym – ze względu na trudności z zastosowaniem jednakowej procedury przekształceń morfologicznych badanych obrazów (a co za tym idzie rzetelnym określeniem wielkości wydzieleń). Badane zdjęcia SEM charakteryzowały się różną ostrością, kontrastem i poziomem jasności – zarówno pomiędzy sobą, jak i czasem pomiędzy różnymi obszarami danego zdjęcia. Dlatego pomiarów wielkości wydzieleń dokonano ręcznie poprzez pomiar w pikselach 25 przypadkowych średnic wydzieleń i po przeliczeniu (uwzględnieniu skali) otrzymano ich średnie wymiary w nanometrach (tab. 26).



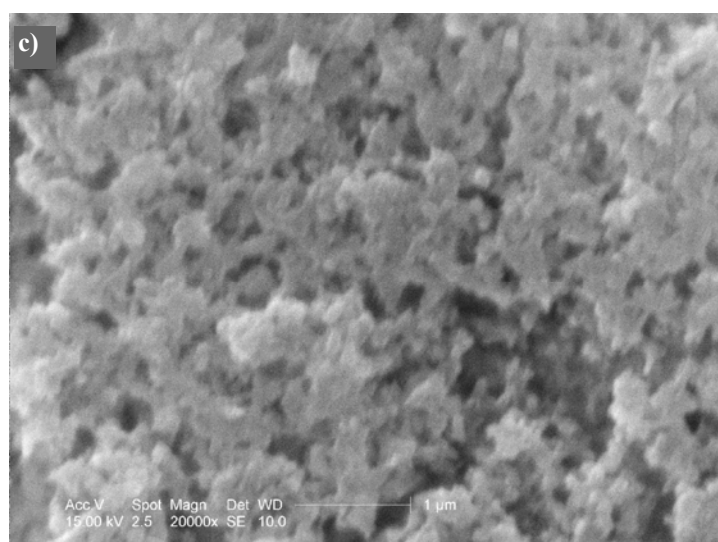
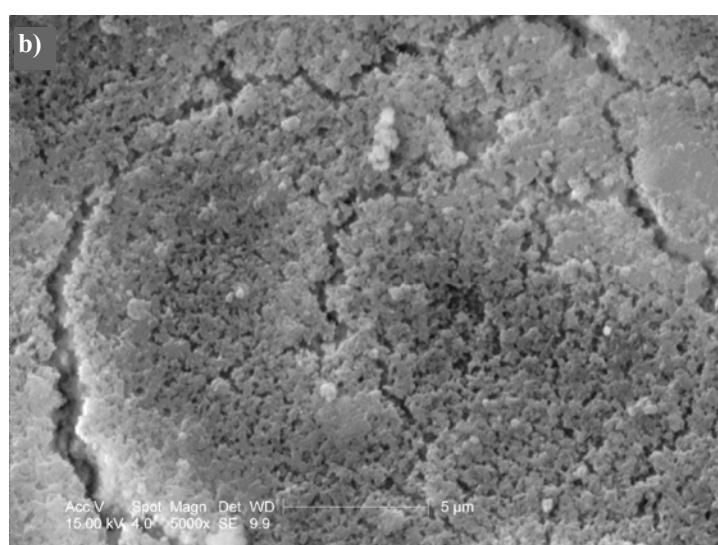
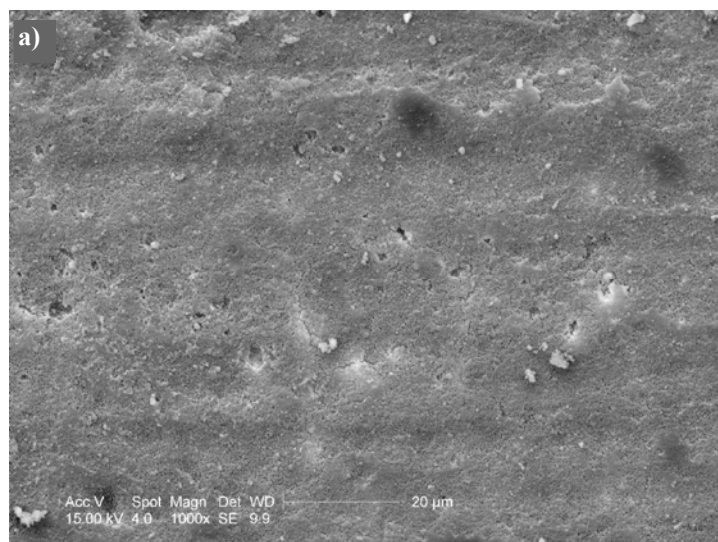
Rys. 88. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 minut w 368 K przy różnym powiększeniu: a) 1000 x; b) 5000 x, c) 20000 x



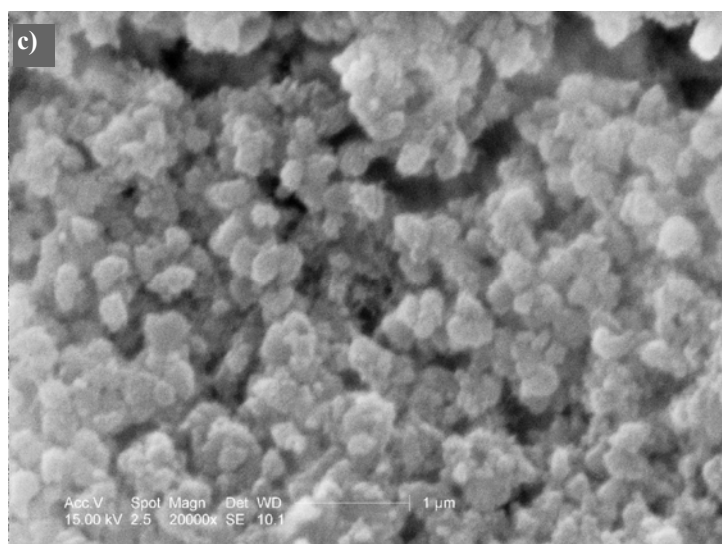
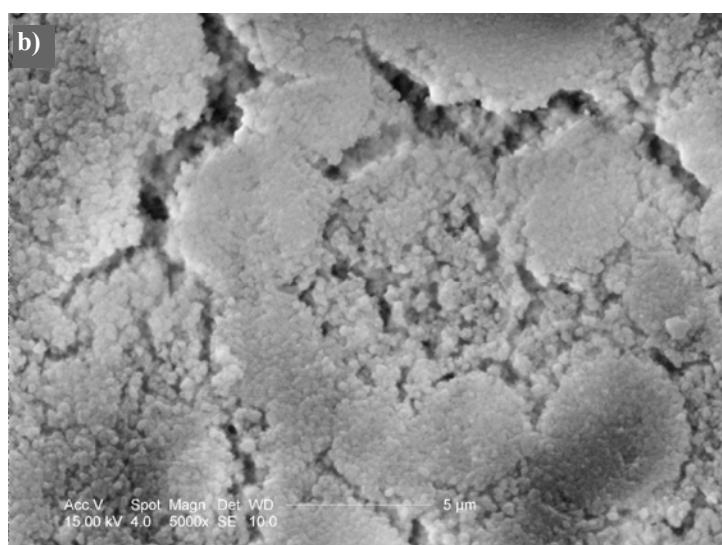
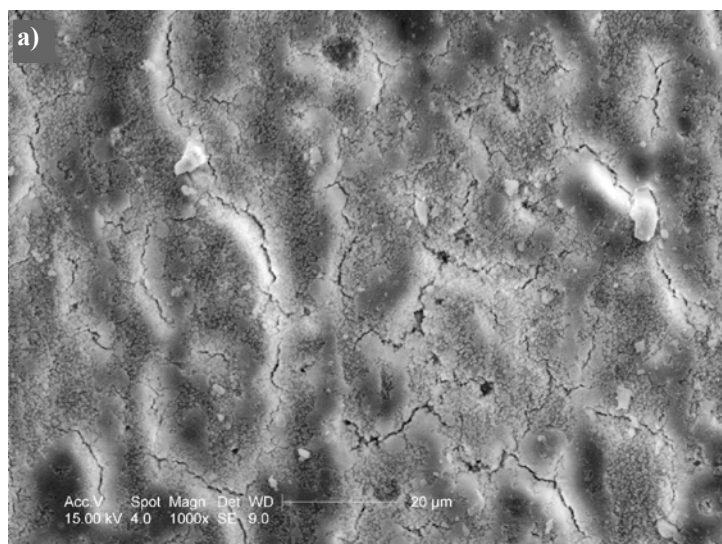
Rys. 89. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 minut w 368 K przy różnym powiększeniu: a) 1000 x; b) 5000 x, c) 20000 x



Rys. 90. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądu  $4 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 minut w 368 K przy różnym powiększeniu: a) 1000 x; b) 5000 x, c) 20000 x

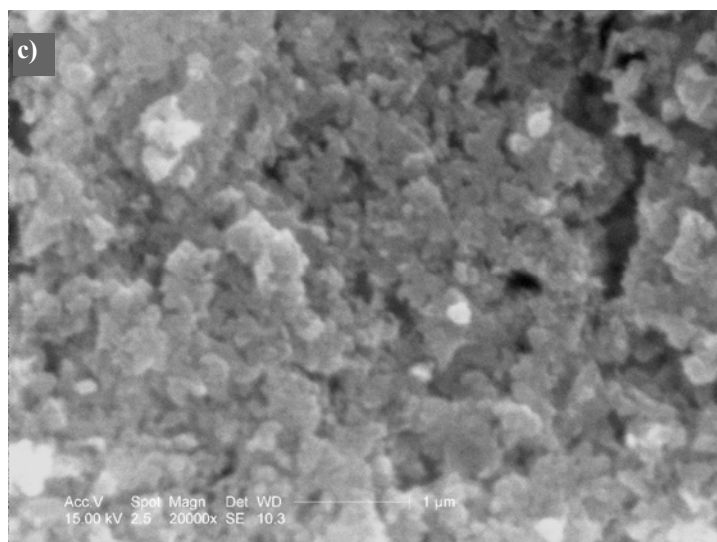
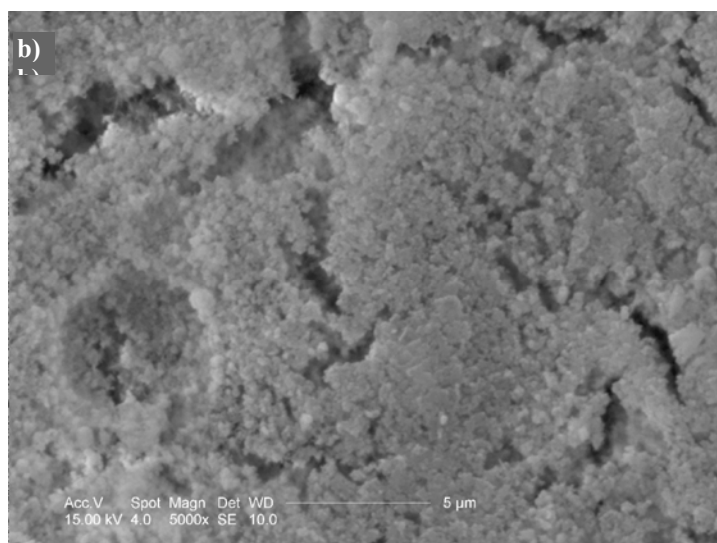
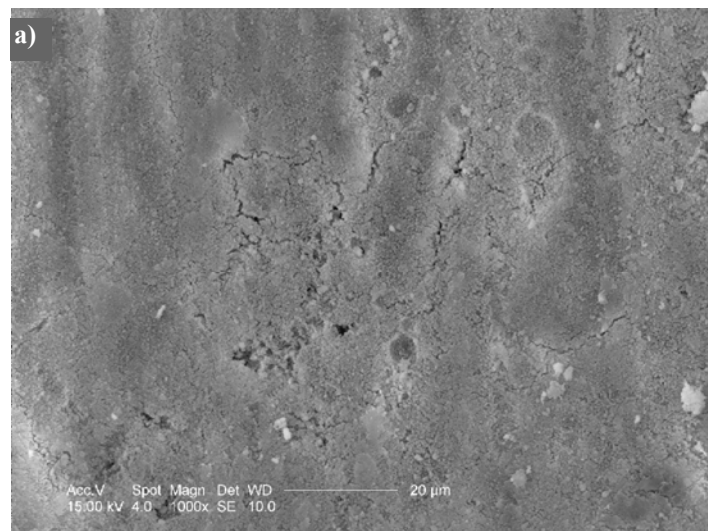


Rys. 91. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w temperaturze 308 K i przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 min w 368 K przy różnym powiększeniu: a) 1000 x; b) 5000 x, c) 20000 x



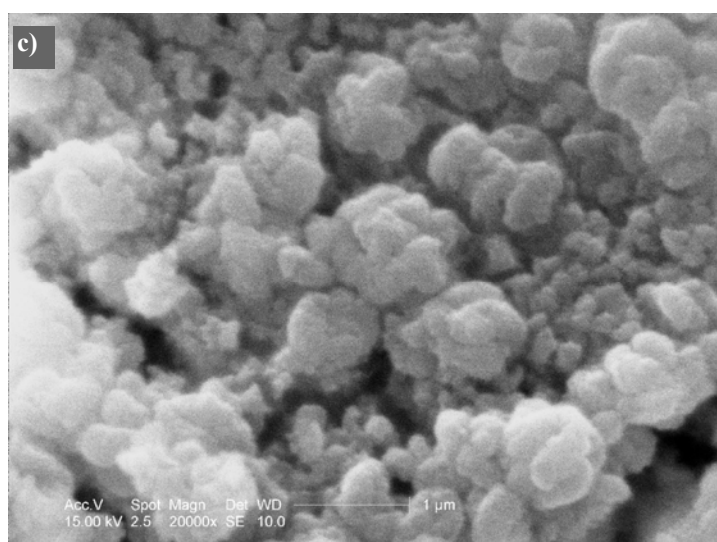
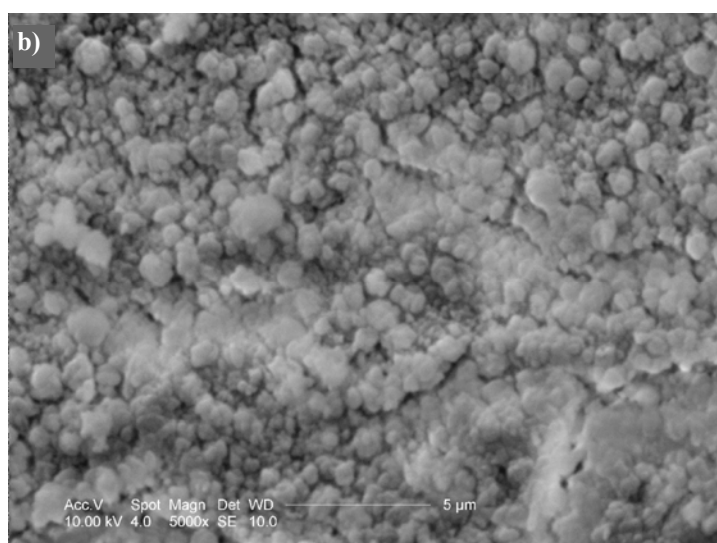
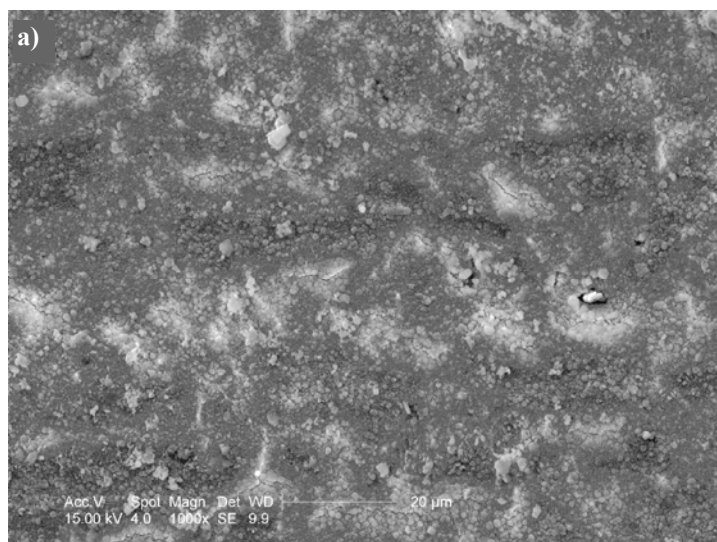
Rys. 92. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w temperaturze 308 K i przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 minut w 368 K przy różnym powiększeniu: a) 1000 x; b) 5000 x, c) 20000 x



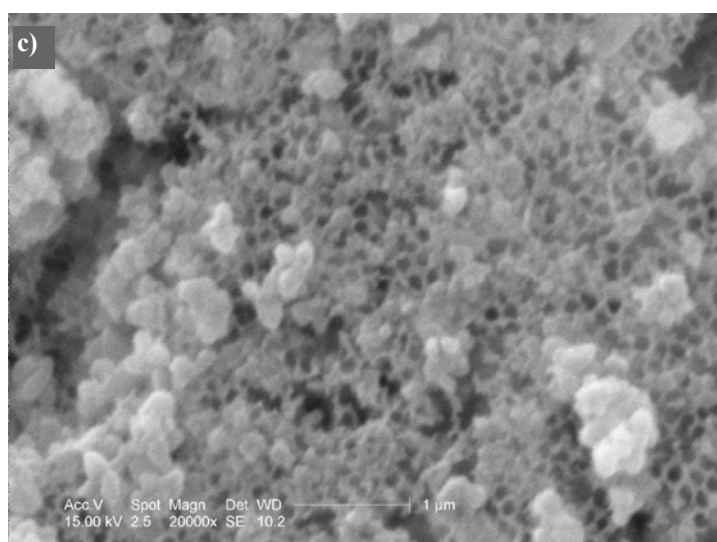
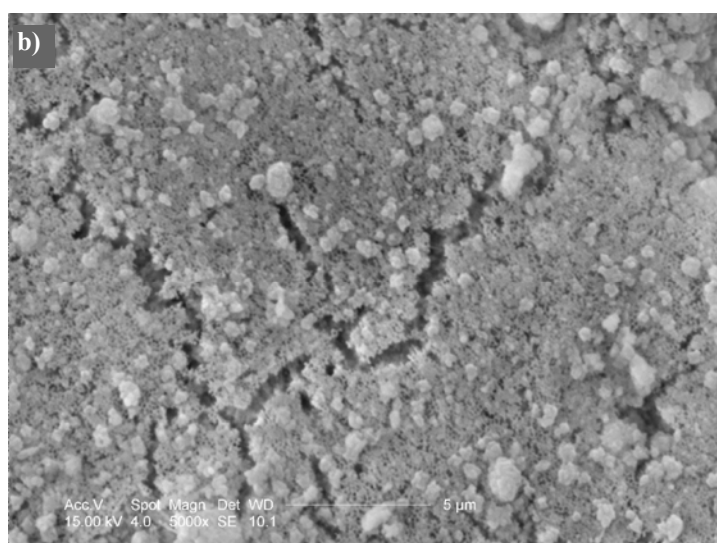


Rys. 93. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w temperaturze 308 K i przy gęstości prądu  $4 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 minut w 368 K przy różnym powiększeniu: a) 1000 x; b) 5000 x, c) 20000 x

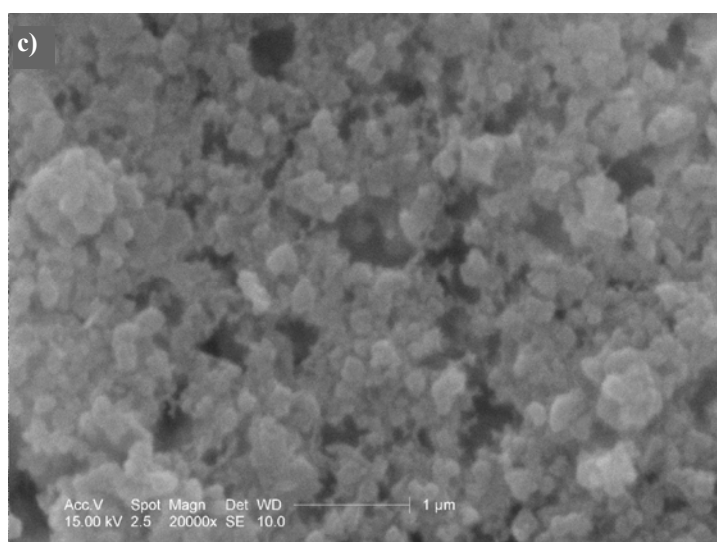
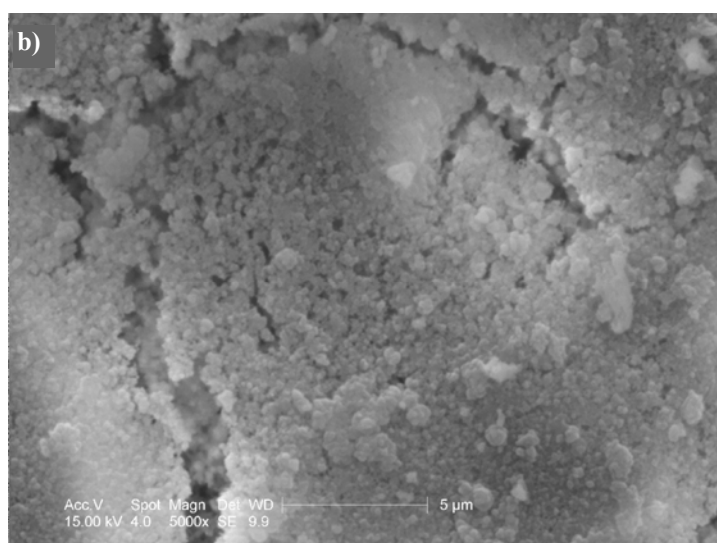
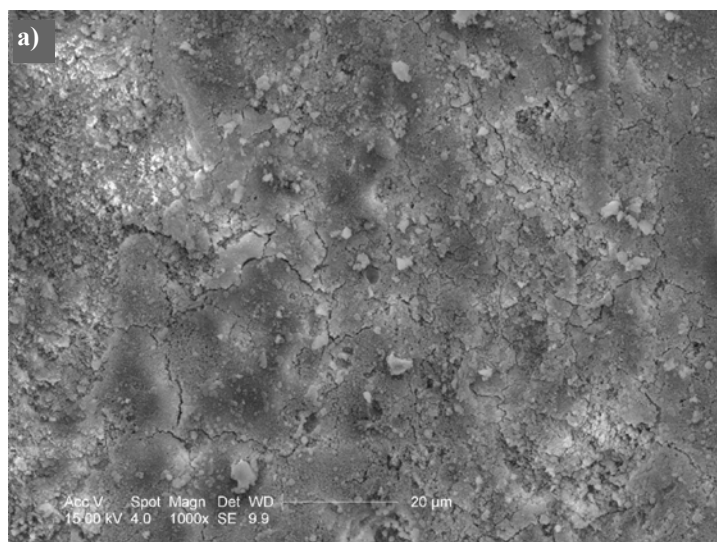




Rys. 94. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądu  $2 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 30 minut w 373 K przy różnym powiększeniu: a) 1000 x; b) 5000 x, c) 20000 x



Rys. 95. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądu  $3 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 30 minut w 373 K przy różnym powiększeniu: a) 1000 x; b) 5000 x, c) 20000 x



Rys. 96. Obraz SEM powierzchni powłoki tlenkowej wytwarzanej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądowej  $4 \text{ A/dm}^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 30 min w 373 K przy różnym powiększeniu: a) 1000 x; b) 5000 x, c) 20000 x

Tab. 26. Średnice zasklepień porów (wydzielań) na powierzchni powłok tlenku glinu po obróbce cieplno-chemicznej

Anodowanie twarde		Obróbka cieplno-chemiczna		Wyniki pomiarów	
Temperatura elektrolitu [K]	Anodowa gęstość prądu [ $A/dm^2$ ]	Temperatura uszczelniania [K]	Czas uszczelniania [min]	Średnice wydzieleń [nm]	Odchylenie standardowe [nm]
293	2	368	20	181,7	36,8
293	3	368	20	169,8	26,9
293	4	368	20	174,4	20,8
308	2	368	20	194,5	38,7
308	3	368	20	192,2	26,1
308	4	368	20	189,9	27,9
293	2	373	30	245,7	39,7
293	3	373	30	213,9	32,5
293	4	373	30	188,4	29,1

Zdjęcia mikroskopowe powierzchni powłok po obróbce cieplno-chemicznej wskazują na znaczne lub całkowite zasklepienie porów produktami zastosowanej obróbki, niezależnie od zastosowanych warunków anodowania twardego glinu oraz warunków uszczelniania. Stopień zabudowania (uszczelnienia) powierzchni powłok tlenkowych rośnie wraz ze wzrostem temperatury procesów anodowania lub uszczelniania. Natomiast wpływ gęstości prądowej wyraźnie zaznaczył się w przypadku dłuższego czasu (30 minut) i wyższej temperatury (373 K) uszczelniania (rys. 94 ÷ 96). Ze wzrostem gęstości prądowej - w tym przypadku - malała średnia średnica wydzieleń i ogólny stopień pokrycia powierzchni produktami obróbki. Przy zastosowaniu niższych temperatur obróbki cieplno-chemicznej (rys. 88 ÷ 93) różnice wielkości wydzieleń nie były tak wyraźne, choć jak wskazują wyniki z tab. 26 - miały podobny charakter. Jest to efekt zmian morfologii powłok tlenku glinu uzyskiwanych w różnych warunkach prądowych opisywanych w poprzednim podrozdziale. Większe pory powłok implikują bowiem większy kształt produktów je zasklepiających. Uzyskane wyniki wskazują również, iż mimo mniejszych rozmiarów wydzieleń – wyższe gęstości prądowe zapewniają mniejszy przedział zmienności średnic (tab. 26) – a co za tym idzie - bardziej jednorodną morfologię. Powłoki takie są bardziej równomiernie zabudowane produktami obróbki. Szczególnie widać to na przykładzie próbki otrzymywanej w temperaturze 293 K i przy gęstości prądowej  $4 A/dm^2$ , po uszczelnianiu w kwasie bursztynowym przez 20 min w 368K (rys. 90). Uzyskane wyniki w tym zakresie są zgodne z pracami badawczymi nad uszczelnianiem powłok tlenkowych innych autorów [65, 226].

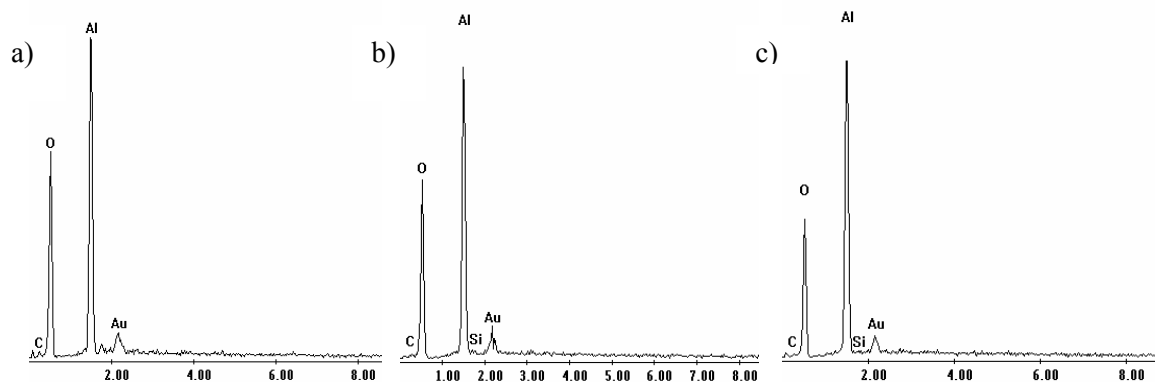
Różnice w morfologii powierzchni można dostrzec również analizując zdjęcia SEM powłok otrzymywanych w różnych temperaturach elektrolitu (rys. 88 ÷ 90 oraz rys. 91 ÷ 93). Wzrost temperatury anodowania twardego z 293 do 308 K wywołał zmianę kształtu wydzielen procesy uszczelniania. O ile w temperaturze 293 K produkty mają wyraźnie kuliste kształty, odpowiadające kształtom porów powłoki tlenkowej, to już w temperaturze 308 K wydzielenia te mają raczej charakter porowatych zlepień.

W przypadku wyższych temperatur obróbki termicznej (373 K, tj. rys. 94 ÷ 96) charakter wydzielen jest bardzo zbliżony do typowego uszczelniania opisywanego w literaturze [65, 226]. Oznaczać to może, iż w tym przypadku dominującym jest proces uszczelniania i tworzenia uwodnionych faz tlenku glinu. W konsekwencji poprzez szybkie zasklepienie porów może to prowadzić do zmniejszonej skuteczności wydzielenia w nich węgla i jego związków

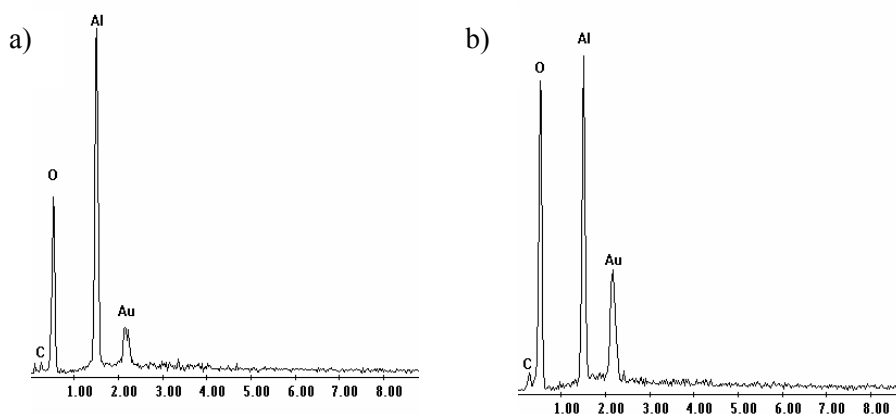
### **3.5.4. Badania składu chemicznego gradientowych warstw węglowych**

#### **3.5.4.1. Badania składu chemicznego metodą EDS**

Powłoki tlenkowe po procesie uszczelniania w kwasie bursztynowym (gradientowe warstwy węglowe) poddano również badaniom składu chemicznego. W badaniach tych zastosowano metodę dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS, stosując elektronowy mikroskop skaningowy Philips XL 30 ESEM/TMP. Celem tych badań była ocena zmian składu chemicznego anodowych powłok tlenkowych w wyniku zastosowania procesu uszczelniania. Badaniom poddano wszystkie powierzchnie powłok, których warunki wytwarzania zawierają tabele 21 i 22 (str. 115). Badane powierzchnie płukano wstępnie w wodzie destylowanej przy użyciu płuczki elektradźwiękowej (w celu usunięcia zanieczyszczeń powierzchniowych) oraz napyłano złotem, celem wyeliminowania zjawiska silnego elektryzowania się badanych powierzchni (tlenek glinu jest dielektrykiem). Po napyleniu powłoki tlenkowe poddano analizie mikroskopowej w trybie wysokopróżniowym przy użyciu detektora EDS.



Rys. 97. Detektogramy EDS powierzchni powłok wytwarzanych w temperaturze 293 K oraz przy gęstości prądu a) 2 A/dm<sup>2</sup>, b) 3 A/dm<sup>2</sup>, c) 4 A/dm<sup>2</sup> i uszczelnianych przez 20 minut w temperaturze 368 K



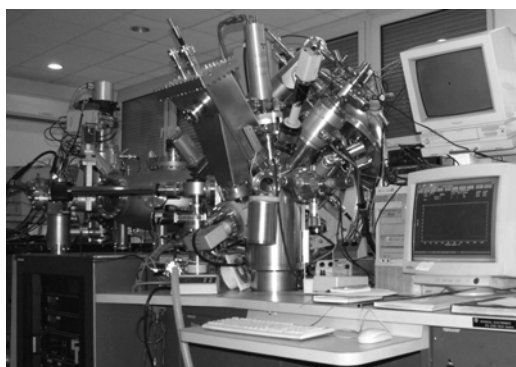
Rys. 98. Detektogramy EDS powierzchni powłok a) wytwarzanych w temperaturze 308 K oraz przy gęstości prądu 4 A/dm<sup>2</sup>, uszczelnianych przez 20 minut w temperaturze 368 K, b) wytwarzanych w temperaturze 293 K oraz przy gęstości prądu 4 A/dm<sup>2</sup>, uszczelnianych przez 30 minut w temperaturze 373 K

Analizy składu chemicznego powierzchni powłok przed i po uszczelnianiu uzyskane metodą EDS wskazują na wyraźny wzrost ilości tlenu oraz pojawienie się węgla w przypadku warstw uszczelnianych. Wzrost ilości tlenu można wiązać bezpośrednio z uwodnieniem warstwy tlenkowej, natomiast - aby dokładnie określić ilość i charakter zaobserwowanego węgla - dokonano analizy wyników metodą XPS. Wyniki badań wskazują również na wzrost zawartości tlenu na powierzchni węglowych warstw gradientowych wraz ze zmniejszeniem anodowej gęstości prądu procesu elektrochemicznego (rys. 97), co można wiązać ze wzrostem stopnia uszczelnienia. Potwierdziły to badania morfologii powierzchni - większa liczba i średnice zasklepionych

mikro i nano porów – tabela 26, str. 143. Wyniki badań wskazują także na zwiększoną zawartość węgla w powłokach wytwarzanych w podwyższonej temperaturze, tj. 308 K (rys. 98a) oraz uszczelnianych w wyższej temperaturze, tj. 373 K (rys. 98b). Wiązać się to może z większą porowatością powłok wytwarzanych w procesie anodowania twardego w temperaturze 308 K oraz z większą skutecznością (ilością) zabudowy węgla w wyższych temperaturach procesu uszczelniania w kwasie bursztynowym. Z tego względu gradientowe warstwy węglowe otrzymywane w ww. warunkach wytypowano do dokładniejszych analiz składu chemicznego, tj. przy użyciu metody XPS.

#### **3.5.4.2. Badania składu chemicznego metodą XPS**

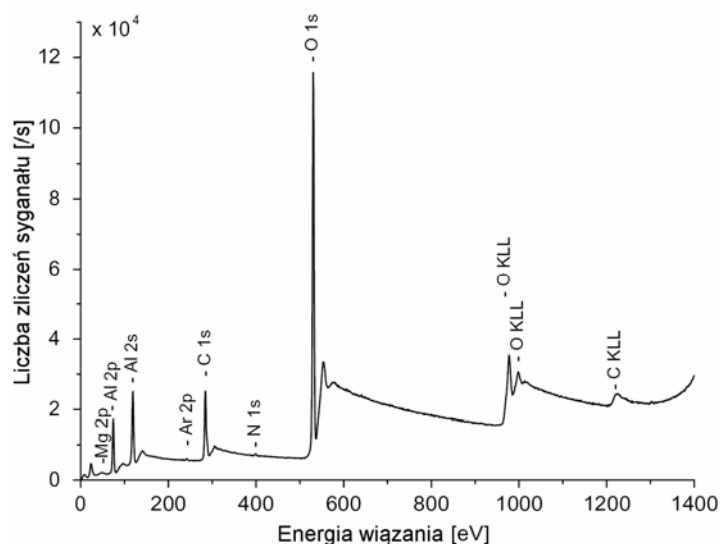
Badania składu chemicznego uzyskanych gradientowych warstw węglowych po obróbce cieplno-chemicznej prowadzono przy użyciu wielofunkcyjnego Spektrometru Elektronów firmy Physical Electronics PHI 5700/660 (rys 99). Zastosowano spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), przy użyciu monochromatycznego promieniowania  $AlK\alpha$  o energii 1486.6 eV. Dla używanej energii wzbudzenia można określić średnią drogę swobodną fotoelektronów jako ok. 5 Å-30 Å, czyli informacja o składzie chemicznym uzyskana z widm dotyczy warstwy powierzchniowej o takiej grubości. Dla określenia zmiany składu chemicznego w przekroju poprzecznym dokonano trawienia jonami argonu o energii 4 keV obszaru 2x2 mm. Trawienie jonami  $Ar^+$  prowadzono w kilku etapach w sumarycznym czasie 260 minut, co pozwala usunąć ok. 2,5 µm powłoki.



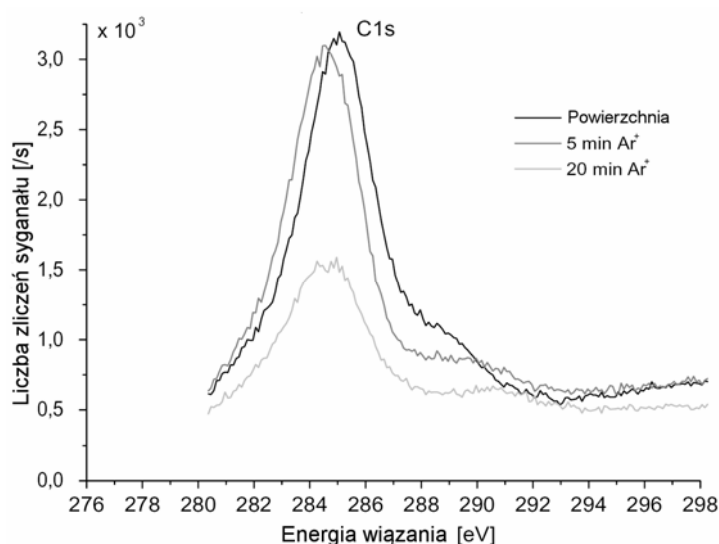
Rys. 99. Wielofunkcyjny Spektrometr Elektronów PHI 5700/660 firmy Physical Electronics

Przeprowadzono pomiar widma fotoelektronów w szerokim zakresie energii wiązania od -2 eV do 1400 eV (rys. 100) oraz dokładne pomiary linii widmowych poszczególnych pierwiastków składowych warstwy powierzchniowej. Obszar analizy

fotoemisyjnej miał średnicę 800  $\mu\text{m}$ . Zestawienie widm szczegółowych dla C1s, po kilku kolejnych cyklach trawienia jonowego, prezentują rys. 101 i 102. Zmianę składu chemicznego badanych warstw w poprzek grubości warstwy w funkcji całkowitego czasu trawienia jonowego przedstawiają natomiast rys 103 i 104. Analizę uzyskanych wyników przeprowadzono posługując się danymi literaturowymi oraz bazami danych energii wiązań związków chemicznych [331].

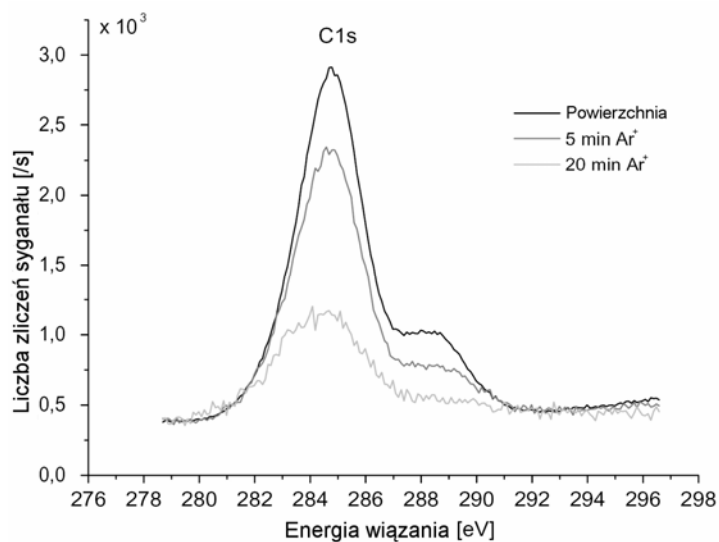


Rys. 100. Widmo przeglądowe powierzchni powłoki tlenkowej po 5 minutowym trawieniu jonowym, wytwarzanej w temperaturze 293 K i uszczelnianej kwasie bursztynowym przez 30 minut w temperaturze 373 K

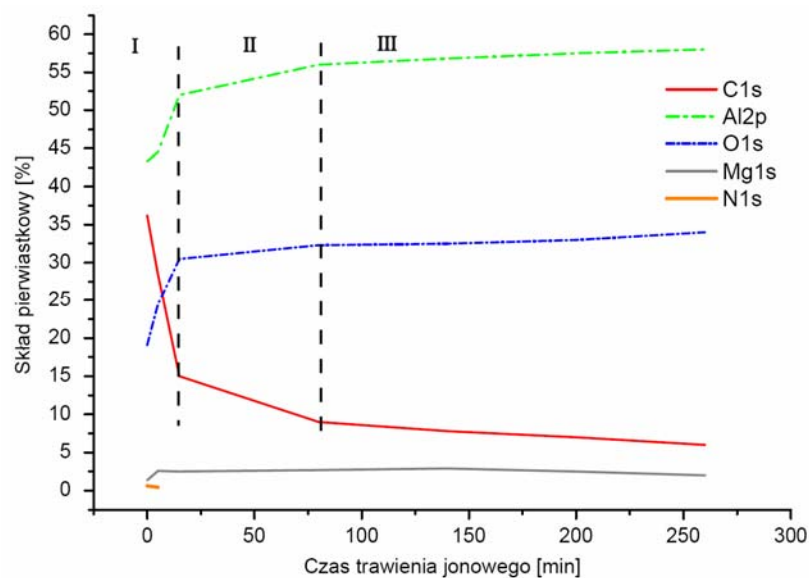


Rys. 101. Zmiana widm szczegółowych C1s w funkcji profilu wglębnego (w wyniku trawienia jonowego) powłoki tlenku aluminium wytwarzanej w temperaturze 308 K i uszczelnianej 20 minut w temperaturze 368 K

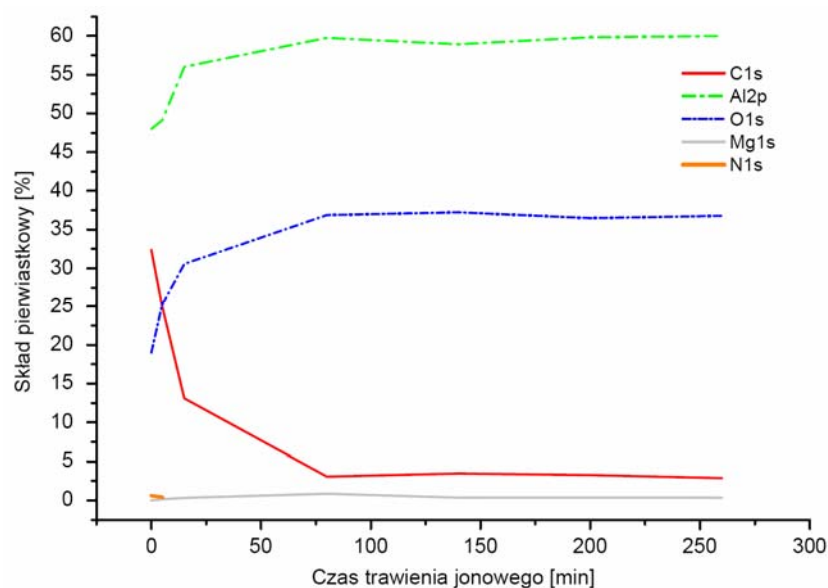




Rys. 102. Zmiana widm szczegółowych C1s w funkcji profilu wglębnego (w wyniku trawienia jonowego) powłoki tlenku aluminium wytwarzanej w temperaturze 293 K i uszczelnianej 30 minut w temperaturze 373 K



Rys. 103. Zmiana składu chemicznego (otrzymana metodą XPS) powłoki tlenku aluminium wytwarzanej w temperaturze 308 K i uszczelnianej 20 minut w temperaturze 368 K, w funkcji czasu trawienia jonami Ar.



Rys. 104. Zmiana składu chemicznego (otrzymana metodą XPS) powłoki tlenku aluminium wytwarzanej w temperaturze 293 K i uszczelnianej 30 minut w temperaturze 373 K, w funkcji czasu trawienia jonami Ar

Wyniki położenia linii C1s dla badanych warstw wskazują na występowanie węgla w co najmniej 3 stanach chemicznych. Dominująca linia C1s przed trawieniem jonowym występuje w ok. 284,8 eV (rys. 102) i przesuwają się do ok. 285,2 eV (rys. 101). Linia ta pochodzi ze związków z pojedynczym wiązaniem węgla i jest charakterystyczna dla energii wiązania związków typu C-H (np.:  $\text{CH}_2$ ). Druga linia C1s występuje na powierzchni warstw przed trawieniem jonowym i usytuowana jest ok. 288 eV. Pochodzi od atomów węgla w podwójnym wiązaniu, np.:  $\text{C} = \text{O}$  [18, 232]. W wyniku trawienia jonowego można zaobserwować częściowy zanik linii 288 eV (szczególnie dla warstw anodowanych w wyższej temperaturze – rys. 102) lub jej przesunięcie w kierunku wyższych energii wiązania, lecz o niższej intensywności. Jak wskazują wyniki, linie o energii 288 eV zanikają istotnie już po 20 minutach bombardowania jonami Ar, tj. szacunkowo po usunięciu 135 nm warstwy wierzchniej (WW). Linie o energii 288 eV przypisać można zanieczyszczeniom gazowymi na powierzchni, które zawsze występują oraz silniejszą adsorpcją powierzchniową organicznych grup karboksylowych pochodzących np.: od kwasów ftalowego, szczawiowego lub bursztynowego i nie uległym rozkładowi [1, 165, 166, 167, 231]. W wyniku bombardowania jonami zanikają także dominujące linie o niższych energiach wiązania. Jednocześnie linie te ulegają również niewielkiemu przesunięciu w kierunku wiązań o niższej energii 284,6 typu C-C (trzeci stan węgla) [18, 165, 167, 168, 232]. Szczególnie jest to widoczne dla powłoki wytworzonej

w 308 K i uszczelnianej przez 20 minut w temperaturze 368 K – już po 5 minutowym trawieniu jonowym (rys. 101). W przypadku drugiej z badanych próbek, wyraźnie przesunięcie dominującej linii następuje po 20 minutowym trawieniu jonowym (rys.102).

Można więc określić zawartość węgla pochodzącego z rozkładu termicznego na co najmniej 15% do 28% w powłokach wytwarzanych w 308 K i uszczelnianych przez 20 minut w 368 K oraz na co najmniej 13% C w powłokach wytwarzanych w 293 K i uszczelnianych 30 minut w temperaturze 373 K w kwasie bursztynowym.

Porównując wartość węgla uzyskanego po uszczelnieniu z danymi literaturowymi [166] można stwierdzić, iż dla powierzchni po bombardowaniu 5 min Ar (uznawanym za czas wystarczający dla oczyszczenia powierzchni z gazowych zanieczyszczeń węglem) gradientowe warstw węglowe, uzyskane przez autora pracy, wykazują 4 krotny wzrost zawartości węgla (ok. 24 - 28 %), w stosunku do uszczelnianych zupełnie we wrzącej wodzie (6,3% [166]). Również powłoki nieuszczelniane, uzyskane metodami elektrolitycznymi czy utlenianiem plazmowym (plasma oxidation), charakteryzują się mniejszą zawartością węgla na powierzchni rzędu 5-10% [9, 166]. Wyniki analizy składu chemicznego XPS (rys. 100) w szerokim zakresie energii wiązania wskazują na występowanie na powierzchni zanieczyszczeń gazowych azotem. Obecność azotu zanika już po 5 minutowym trawieniu jonowym (rys.103, 104), co zapewnia, iż zawartość C uzyskana przez autora nie obejmuje gazowych związków węgla i może być porównywalna z danymi literaturowymi. Zawartość węgla (oraz O i Al) ulega w przybliżeniu liniowym zmianom. Można wyróżnić 3 charakterystyczne zakresy tych zmian przedstawione schematycznie na rys. 103, które odpowiadają modelowi opisywanemu w literaturze [57]. Pierwszy zakres (I) - o gwałtownym spadku zawartości węgla - wiązać można z występowaniem gazowych zanieczyszczeń oraz z wysokim rozwinięciem powierzchni, a co za tym idzie dużą adsorpcją produktów obróbki cieplno-chemicznej. Drugi zakres (II) charakteryzuje łagodniejsze zmniejszenie zawartości węgla. Wiazać to można z występowaniem makro i mikroporowatości, która zanika w głąb warstwy tlenkowej. Ostatni zakres (III) charakteryzuje się najmniej intensywną zmianą zawartości węgla i dotyczy zmian struktury powłoki tlenkowej – która tu jest już w pełni płynna dla wszystkich badanych warstw. Można więc stwierdzić gradientową zmianę zawartości węgla w uzyskanej warstwie tlenkowej. Większa zawartość tlenu (o ok. 5-10%) w powłokach uszczelnianych w dłuższym czasie i w temperaturze 373 K oznacza natomiast ich większe uwodnienie.

### 3.5.5. Badania składu fazowego gradientowych warstw węglowych

Badania składu fazowego przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej, w celu ujawnienia wydzielenia krystalicznych odmian węgla w strukturze powłoki tlenkowej poddanej zabiegowi obróbki cieplno-chemicznej w kwasie bursztynowym. Badaniom poddano próbki o powierzchni  $1 \text{ cm}^2$ , które uprzednio myto w wodzie destylowanej przy użyciu płuczki ultradźwiękowej i suszono. Opis warunków wytwarzania badanych powłok zawiera tab. 27.

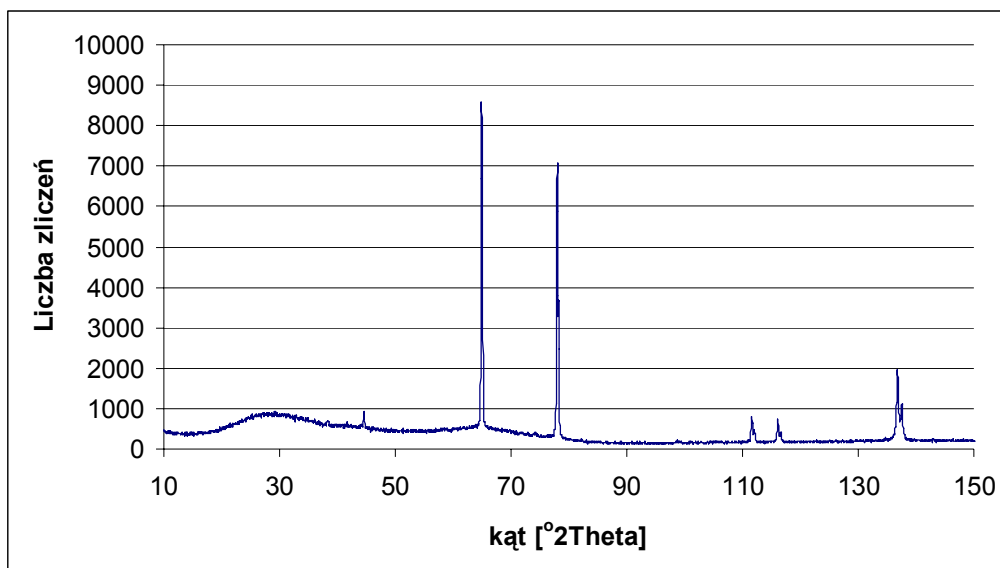
Tab. 27. Warunki wytwarzania poddanych badaniom składu fazowego powłok tlenkowych

Anodowanie twarde		Obróbka cieplno-chemiczna	
Temperatura elektrolitu [K]	Anodowa gęstość prądu [ $\text{A}/\text{dm}^2$ ]	Temperatura uszczelniania [K]	Czas uszczelniania [min]
293	4	-	-
293	4	373	30
308	4	368	20

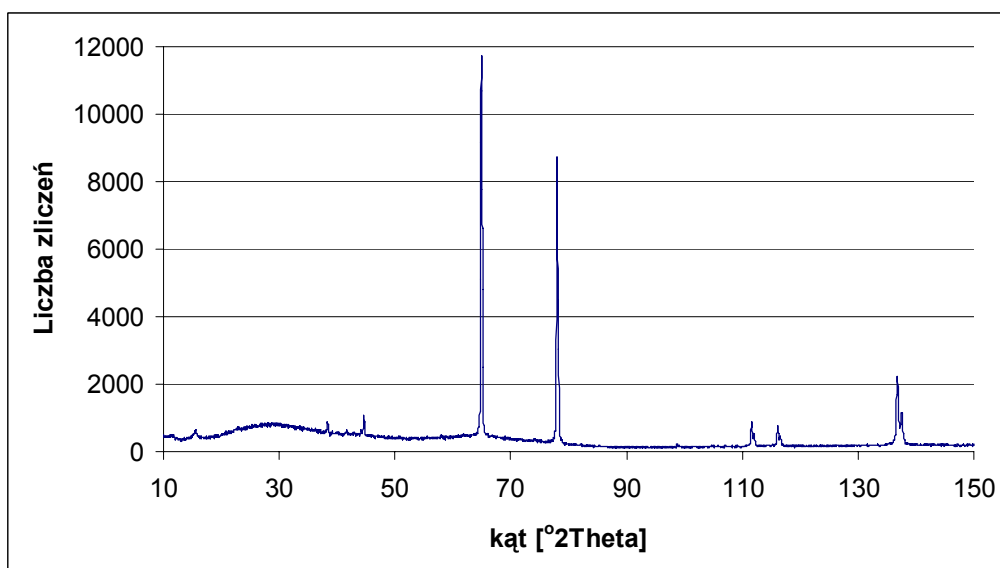
Dyfraktogramy rentgenowskie wykonano przy użyciu dyfraktometru firmy Philips model X'Pert (rys. 105) w geometrii Bragg-Brentano, stosując lampę o anodzie miedzianej ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} - 1,54178 \text{ \AA}$ ), zasilanej prądem o natężeniu 30 mA przy napięciu 40 kV oraz wygięty monochromator grafitowy. Rejestracji dokonano metodą „step-scanningu” z krokiem  $0,05^\circ$  i czasem zliczania 10 sekund w zakresie kątowym od  $10^\circ$  do  $150^\circ 2\theta$ . Szczelina na wiązce padającej wynosiła  $\frac{1}{2}^\circ$ , na wiązce ugiętej  $\frac{1}{2}^\circ$  oraz zastosowano szczeliny Sollera 0,03 mm.



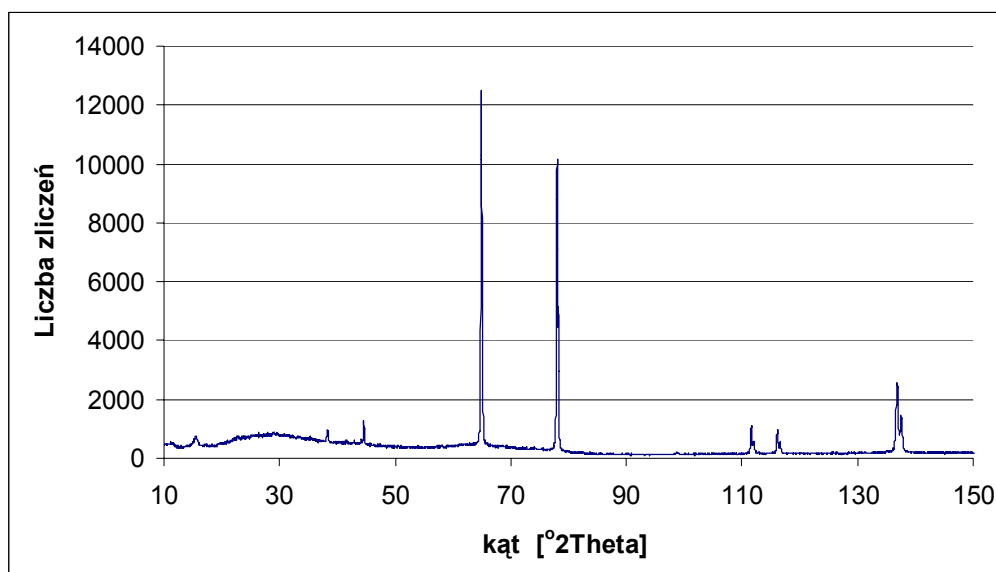
Rys. 105. Dyfraktometr Philips X'Pert



Rys. 106. Dyfraktogram rentgenowski powłoki tlenkowej otrzymanej przez anodowanie w 293 K



Rys. 107. Dyfraktogram rentgenowski powłoki tlenkowej otrzymanej przez anodowanie w 293 K i uszczelnianie przez 30 minut w 373 K



Rys. 108. Dyfraktogram rentgenowski powłoki tlenkowej otrzymanej przez anodowanie w 308 K i uszczelnianie przez 20 minut w 368 K

Analiza fazowa wykazała obecność halo amorficznego tlenku glinu oraz krystalicznych refleksów od podłoża z aluminium na powłokach anodowanych (rys. 106), jak również w przypadku powłok poddanych procesowi uszczelniania w kwasie bursztynowym (rys. 107 i 108). Niezależnie od warunków obróbki-ciepłej rentgenowsko nie wykazano istnienia krystalicznych faz węgla w powłokach, jedynie występowanie niezidentyfikowanych krystalitów, reprezentowanych przez niewielkie piki w obszarze amorficznego halo. Nie oznacza to jednakże, iż ww. powłoki nie zawierają węgla (węgiel amorficzny również zapewnia poprawę właściwości tribologicznych - patrz rozdziały 2.3.7, 2.4). Wskazują na to badania składu chemicznego.

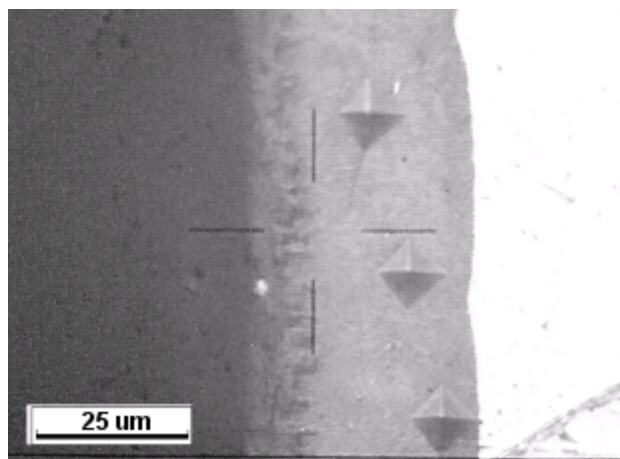
### 3.5.6. Badania mikrotwardości gradientowych warstw węglowych

Przeprowadzono badania mikrotwardości powłok po uszczelnieniu w warunkach, w których zaobserwowano zwiększoną zawartość węgla. Badania te miały na celu wykazać wpływ procesu uszczelniania w kwasie bursztynowym na zmianę mikrotwardości powłok tlenkowych na stopie aluminium EN AW-AlMg2. Z tego względu badaniom mikrotwardości poddano również niektóre powłoki przed uszczelnieniem. Mikrotwardość powłok tlenkowych mierzono na zglądach metalograficznych w trzech strefach: 6, 13 oraz 21  $\mu\text{m}$  od podłoża powłoki tlenkowej (rys. 109). Celem tak ustalonego planu badawczego

było wykazanie gradientowej zmiany własności mechanicznych powłok uszczelnianych. Badania mikrotwardości przeprowadzono mikrotwardościomierzem Hanemanna, będącym na wyposażeniu mikroskopu Neophot 21, przy obciążeniu 0,3 N. Wykonywano po 5 poprawnych odcisków w ww. strefach zglądów, a następnie dokonano ich cyfrowej akwizycji i pomiarów przekątnych odcisków mikrotwardości (wglębniaka Vickersa). Mikrotwardość powłok wyznaczono przy zastosowaniu poniższego wzoru [161]:

$$\mu HV_{0,03} = 0,1891 \frac{F}{d^2} [\text{MPa}] \quad (15)$$

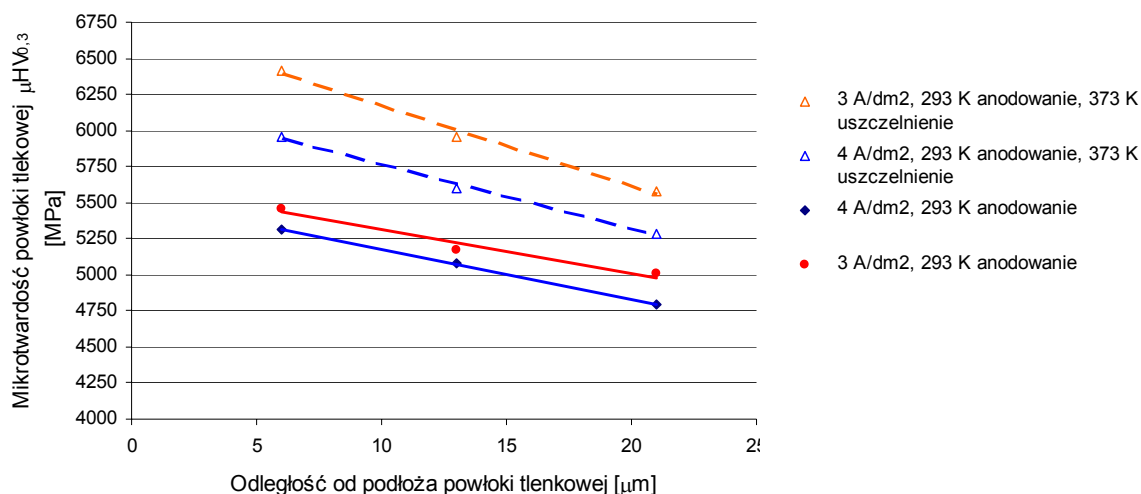
gdzie: F – siła nacisku [N];  
d – średnia arytmetyczna przekątna odcisku [mm].



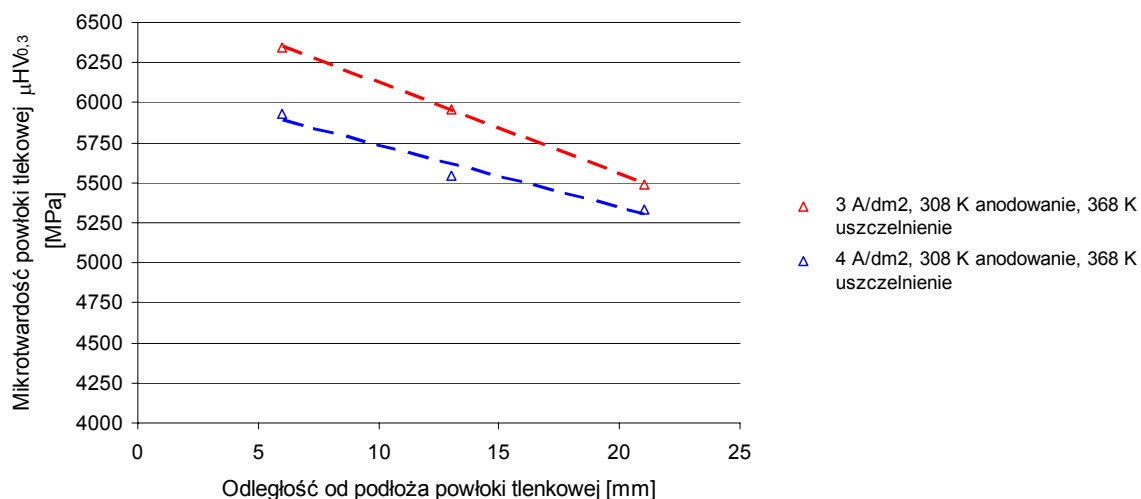
Rys. 109. Odciski mikrotwardościomierza Hanemanna (wglębniaka Vickersa) na zglądzie poprzecznym anodowej powłoki tlenkowej w 3 strefach pomiarowych

Zmiany mikrotwardości anodowych powłok tlenkowych przed uszczelnieniem rys. 110, jak i w wyniku zastosowanej obróbki cieplnej poprzez uszczelnianie APT w kwasie bursztynowym przez 30 minut w 373 K, ujawniają liniową zmianę własności mechanicznych badanych powłok. Również powłoki anodowane w podwyższonej temperaturze (308 K) i uszczelniane przez 20 minut w temperaturze 368 K wykazują liniowy charakter zmian mikrotwardości (rys. 111). Ta płynna zmiana własności jest typowa dla materiałów gradientowych i wynika ze struktury APT. Zabudowa produktami obróbki cieplno-chemicznej porowatej struktury powłoki tlenkowej (ujawniona jako spęczenie włókien na zdjęciach SEM przełomów poprzecznych – rozdz. 3.5.2) wywołała wzrost mikrotwardości – co można zaobserwować na rys. 110. Nie zaobserwowano natomiast znaczących różnic mikrotwardości powłok w wyniku zastosowania różnych

warunków obróbki cieplno-chemicznej (rys. 110 i 111). Znacznie większy wpływ miały w tym przypadku zmiany gęstości prądu procesu elektrolitycznego.



Rys. 110. Zmiany mikrotwardości powłok wytwarzanych w temperaturze 293 K oraz powłok poddanych uszczelnianiu w kwasie bursztynowym w czasie 30 minut w temperaturze 373 K (błędy pomiarowe zamieszczono w tab. 28)



Rys. 111. Zmiany mikrotwardości powłok wytwarzanych w temperaturze 308 K i poddanych uszczelnianiu w kwasie bursztynowym w czasie 20 minut w temperaturze 368 K (błędy pomiarowe zamieszczono w tab. 28)



Tabela 28. Wyniki pomiarów mikrotwardości powłok tlenkowych przed i po uszczelnieniu w kwasie bursztynowym

Anodowanie		Uszczelnianie		Mikrotwardość $\mu\text{HV}_{0,3}$ [MPa]	Odległość od podłoża powłoki tlenkowej		
Temperatura elektrolitu [K]	Anodowa gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]	Temperatura [K]	Czas [minut]		6 $\mu\text{m}$	13 $\mu\text{m}$	21 $\mu\text{m}$
293	3	-	-	Mikrotwardość	5460	5172	5006
				Odchylenie standardowe	92	65	105
293	4	-	-	Mikrotwardość	5309	5081	4792
				Odchylenie standardowe	54	144	164
308	3	368	20	Mikrotwardość	6415	5958	5576
				Odchylenie standardowe	143	152	130
308	4	368	20	Mikrotwardość	5927	5548	5333
				Odchylenie standardowe	168	202	193
293	3	373	30	Mikrotwardość	6346	5958	5493
				Odchylenie standardowe	204	278	284
293	4	373	30	Mikrotwardość	5958	5604	5281
				Odchylenie standardowe	158	222	189

Tabela 29. Parametry regresji liniowej wyników pomiarów mikrotwardości powłok tlenkowych przed i po uszczelnieniu w kwasie bursztynowym

Anodowanie		Uszczelnianie		Parametry regresji liniowej mikrotwardości powłok						
Temperatura elektrolitu [ K]	Anodowa gęstość prądu [A/dm <sup>2</sup> ]	Temperatura [K]	Czas [minut]	Współczynniki		Błąd standardowy	t Stat	Wartość-p	Statystyki	
293	3	-	-	Przecięcie	5613	52	106	3,28E-24	0,812	93
				Zmienna X 1	-30	3,6	-8,3	3,26E-07		
293	4	-	-	Przecięcie	5442	81,2	66,9	5,01E-21	0,642	143
				Zmienna X 1	-29,7	5,5	-5,3	6,31E-05		
308	3	368	20	Przecięcie	6727	80	84	1,35E-22	0,866	141
				Zmienna X 1	-55,6	5,4	-10,2	2,07E-08		
308	4	368	20	Przecięcie	6131	106	57	5,80E-20	0,646	189
				Zmienna X 1	-39	7,2	-5,4	5,77E-05		
293	3	373	30	Przecięcie	6700	141	47	1,19E-18	0,688	249
				Zmienna X 1	-57,1	9,6	-5,9	2,06E-05		
293	4	373	30	Przecięcie	6219	105	59	3,71E-20	0,711	186
				Zmienna X 1	-45	7,1	-6,2	1,09E-05		

Parametry linii trendu (regresji liniowej) zmian mikrotwardości powłoki w funkcji odległości od podłoża aluminiowego wskazują na zwiększenie trendu zmian własności w wyniku obróbki cieplno-chemicznej, który jest prezentowany w tabeli 29 przez współczynnik X1. W wyniku uszczelniania w kwasie bursztynowym zwiększają się więc różnice własności (gradient) pomiędzy strefami zlokalizowanymi w pobliżu strefy zaporowej (dno porów) oraz powierzchnią (obszary silniej uszczelnione).

### **3.5.7. Podsumowanie**

W rozdziale 3.5 przedstawiono technologie obróbki cieplno-chemicznej powłok, pozwalającą uzyskać zwiększoną zawartość węgla i gradientowy jego rozkład wzdłuż grubości. Przedstawiono również właściwości uzyskanej gradientowej warstwy węglowej, strukturę, morfologię, skład chemiczny i fazowy, a także własności mechaniczne reprezentowane przez mikrotwardość. Wyniki badań wskazują na zwiększoną zawartość węgla w powłokach wytwarzanych w 293 K i uszczelnianych w kwasie bursztynowym w temperaturze 373 K przez 30 minut oraz w powłokach wytwarzanych w podwyższonej temperaturze elektrolitu (308 K) i temperaturze kąpieli uszczelniającej wynoszącej 368 K. Skuteczność uszczelnienia, oceniana przez zmiany morfologiczne oraz zawartości tlenu (uwodnienia) na powierzchni, rosła ze zmniejszeniem gęstości prądu procesu elektrolitycznego oraz ze wzrostem temperatury operacji uszczelniania – co jest w pełni zgodne z literaturą (rozdz. 2.5.1). Badania XPS ujawniły ponadto, iż zawartość węgla nie zależy od temperatury procesu uszczelniania (w badanym zakresie) i nie jest zbieżna ze skutecznością uszczelnienia, a zależy od porowatości powłoki tlenkowej. Tym bardziej, iż zbyt duża zawartość uwodnionych faz może wpływać niekorzystnie na własności tribologiczne. Literatura podaje, iż możliwe jest przy zastosowaniu uszczelnienia uzyskanie niewielkiego wzrostu mikrotwardości (co wykazano), jednakże często występuje tu równoległe pogorszenie własności tribologicznych. Badania XPS, mikrotwardości i struktury potwierdziły gradientowy charakter uzyskanej kompozytowej warstwy powierzchniowej. Gradient ten dotyczył zarówno struktury, właściwości jak i składu chemicznego – przede wszystkim zmiany zawartości węgla.

### **3.6. Ocena tribologiczna i stereometryczna gradientowej warstwy węglowej**

Jedną z ważniejszych cech pracy jest jej użyteczny charakter. Prace nad nową technologią otrzymywania gradientowych warstw węglowych na aluminium i jego stopach miały na celu zastosowanie ich tribologicznie w niesmarowanych węzłach ślizgowych ceramika - tworzywo sztuczne. Temu również służył drugi etap badań, dotyczący doboru tworzywa konstrukcyjnego, który udowodnił lepsze właściwości kompozytu PEEK/BG nad TG15 we współpracy ślizgowej z anodową powłoką tlenkową, w warunkach odpowiadających pracy sprężarek bezsmarowych (szczególnie przy wysokich naciskach jednostkowych). W rozdziale tym przedstawiono ocenę wpływu procesu uszczelniania w kwasie bursztynowym na właściwości tribologiczne gradientowej warstwy węglowej. Ocenie poddano również zmiany struktury geometrycznej powierzchni anodowych powłok tlenkowych w wyniku zastosowanej obróbki cieplno-chemicznej oraz wpływ SGP na uzyskiwane własności tribologiczne.

#### **3.6.1. Aparatura i metody badań**

Badania tribologiczne były realizowane na stanowisku T-01M w skojarzeniu trzpień-tarcza. Badania prowadzono zachowując warunki współpracy tribologicznej (rozmiary triboelementów, charakter współpracy, tester tribologiczny) zastosowane podczas drugiego etapu badań (rozdział 3.4), przy czym plan badawczy obejmował współpracę tribologiczną przy prędkości poślizgu 1 m/s oraz nacisków jednostkowych 1 MPa. Dobór ww. warunków wynika z faktu, iż odpowiadają one przeciętnym warunkom skojarzenia cylinder – uszczelnienie sprężarek bezsmarowych. Jako próbki zastosowano trzpień o średnicy 5 mm z tworzywa PEEK/BG. Przeciwpróbki stanowiły powłoki naniesione na krążki ze stopu EN AW-AlMg2 o grubości 5 mm i średnicy 65mm. Test tarciowo-żuźyciowy prowadzono na drodze 4 x 5,4 km dla każdej kombinacji nacisk jednostkowy - prędkość poślizgu (docieranie + 3x test zasadniczy).

Podczas testu rejestrowano siłę tarcia, temperaturę trzpienia (za pomocą termopary umieszczonej w tworzywie polimerowym 3 mm od powierzchni trącej) oraz zużycie liniowe. Współczynnik tarcia wyznaczano z ustabilizowanych zakresów zmian siły tarcia

dla każdego podtestu. Zużycie masowe tworzywa PEEK/BG wyznaczano natomiast przez pomiar masy próbki przed i po każdej próbie. Pomiaru masy dokonano za pomocą wagi analitycznej typu WA – 35. Zużycie powłok oceniano na podstawie profili chropowatości ścieżek tarcia.

Szczegółowe warunki badań testu tribologicznego:

- tarcie technicznie suche,
- prędkość poślizgu - 1 m/s,
- nacisk jednostkowy - 1 MPa.
- średnica drogi tarcia - 25 mm,
- droga tarcia: 4x 5,4 km dla każdej kombinacji nacisk jednostkowy - prędkość poślizgu (docieranie + 3x test zasadniczy),
- rodzaj styku: rozłożony, płaski (płaszczyzna-płaszczyzna), utworzony przez obracającą się tarczę i dociskany do niej trzpień,
- temperatura otoczenia -  $22 \pm 1$  °C,
- wilgotność względna powietrza -  $40 \pm 10\%$ .

W badaniach testom tribologicznym poddano:

- powłoki otrzymywane w warunkach, w których uzyskano zwiększoną zawartość węgla,
- powłoki nie poddane obróbce cieplno-chemicznej (jako punkt odniesienia).

Dodatkowo testy tarciovo-zużyciowe przeprowadzono na powłokach otrzymanych w warunkach będących kombinacją warunków procesu anodowania i uszczelniania, w których uzyskano zwiększoną zawartość węgla (tab. 30).

Tab. 30. Warunki wytwarzania powłok tlenkowych poddanych testom tribologicznym

Anodowanie twarde		Obróbka cieplno-chemiczna	
Temperatura elektrolitu [K]	Anodowa gęstość prądu [ $A/dm^2$ ]	Temperatura uszczelniania [K]	Czas uszczelniania [min]
293	4	-	-
293	4	373	30
308	4	368	20
308	4	373	30

Badania stereometryczne powierzchni powłok tlenkowych prowadzono przy użyciu profilografometru Form Talysur Series 2 metodą profilografii stykowej. Badania prowadzono przed i po teście tribologicznym, jak również przed i po procesie uszczelniania w kwasie bursztynowym.

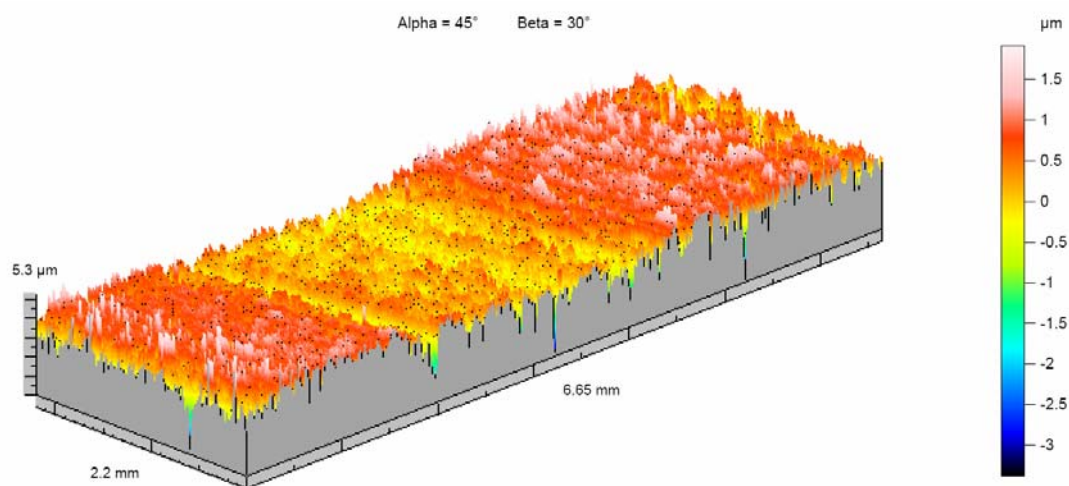
Szczegółowe warunki badań profilografomerycznych:

- badania prowadzono na powierzchniach 4 i 17 mm<sup>2</sup> (17 mm<sup>2</sup> w ocenie zużycia powłok),
- głowica pomiarowa z końcówką diamentową o zaokrągleniu 2 μm,
- krok próbkowania w osi x i y - 2 μm, w osi z - 16 nm,
- prędkość pomiarowa 0,5 i 1 mm/s (1 mm/s w ocenie zużycia powłok)

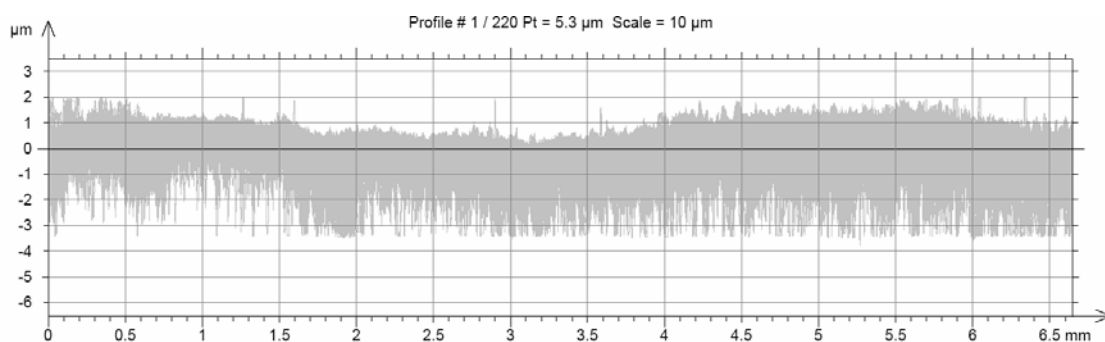
Obróbkę danych pomiarowych i ich analizę w ujęciu 2D i 3D (stereometrycznym) wykonano przy użyciu programów Mountains Map Uniwersal oraz Excel. Dane pomiarowe przed analizą zostały poddane obróbce wstępnej. Przygotowanie danych do analizy stereometrycznej polegało na usunięciu, metodą najmniejszych kwadratów, błędu kształtu (levelling), wywołanego niedokładnością równoległości położenia badanej powierzchni do ruchu głowicy pomiarowej i przycięciu (thresholding) uzyskanej powierzchni płaszczyznami odniesienia w zakresie 0.01÷99.99 STp.

### **3.6.2. Badania tribologiczne**

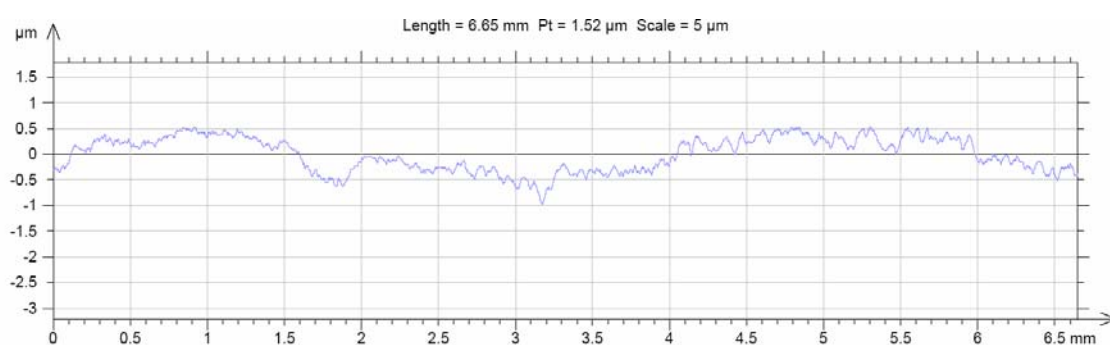
W wyniku współpracy tribologicznej anodowych powłok tlenkowych modyfikowanych i niemodyfikowanych procesem uszczelniania w kwasie bursztynowym, nastąpiło przeniesienie materiału polimerowego na powierzchni powłok. By ocenić zużycie powłok dokonano pomiaru głębokości ścieżek tarcia z profili poprzecznych chropowatości (w miejscach naniesionego filmu ślizgowego). Pomiary przeprowadzono przy użyciu programu Mountains Map Uniwersal stosując narzędzie „distance measurement” poprzez pomiar różnicy poziomów wierzchołków nierówności profilu powłok w miejscach wytarcia oraz w miejscach nie biorących udziału we współpracy tribologicznej. Na rysunkach 112÷123 przedstawiono rzuty aksonometryczne ścieżek tarcia powłok po współpracy tribologicznej oraz sumy ich profili poprzecznych, a także wypadkowy profil poprzeczny ścieżek tarcia.



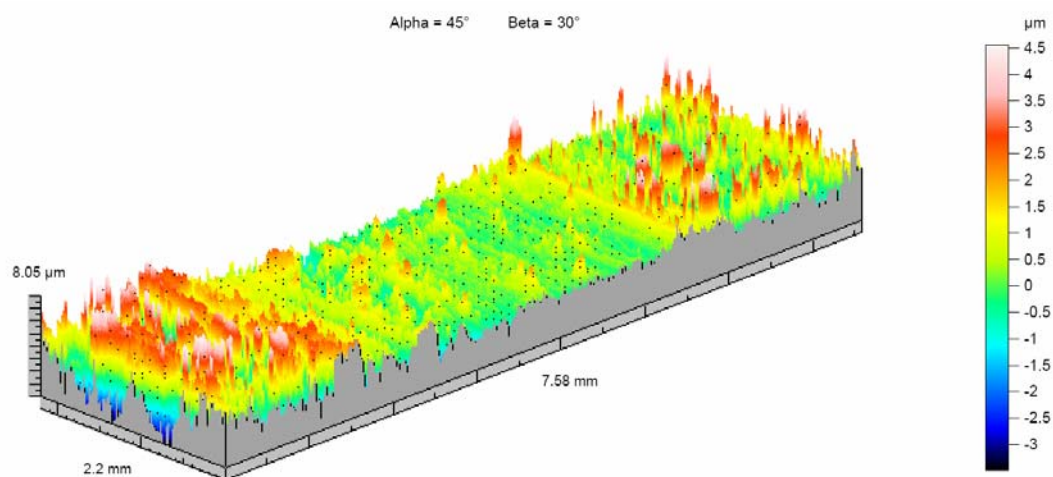
Rys. 112. Rzut aksonometryczny ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG



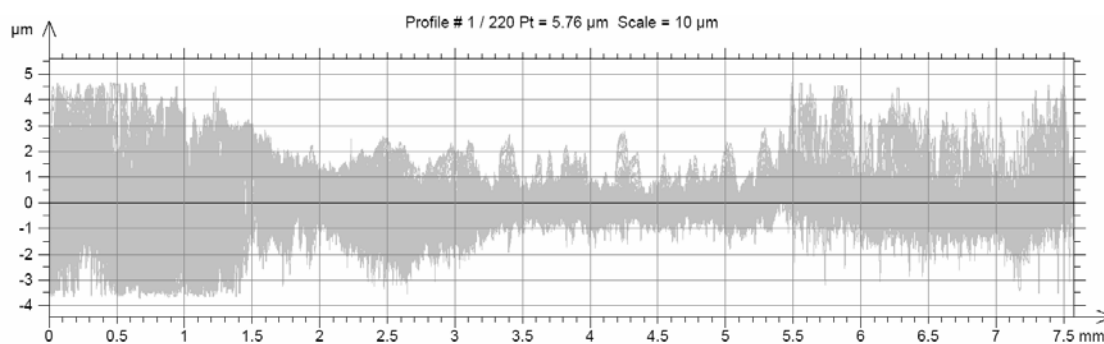
Rys. 113. Serie profili poprzecznych ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG



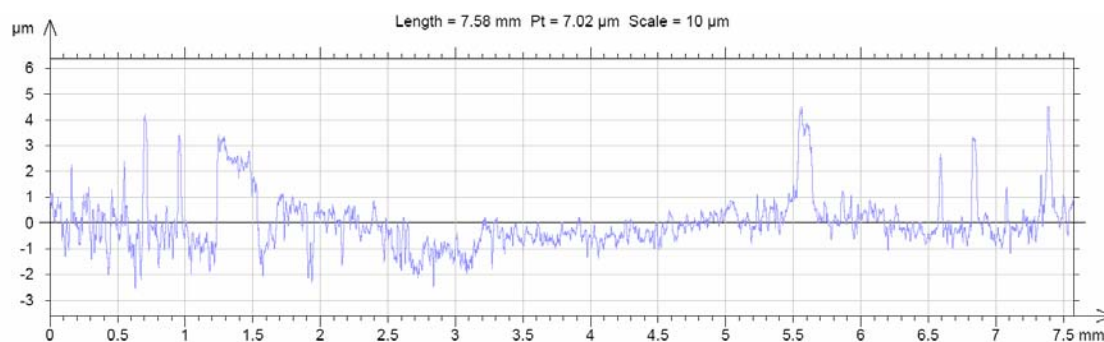
Rys. 114. Wypadkowy profil poprzeczny ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG



Rys. 115. Rzut aksonometryczny ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-ALMg2 w 293 K i uszczelnianie przez 30 minut w 373 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG

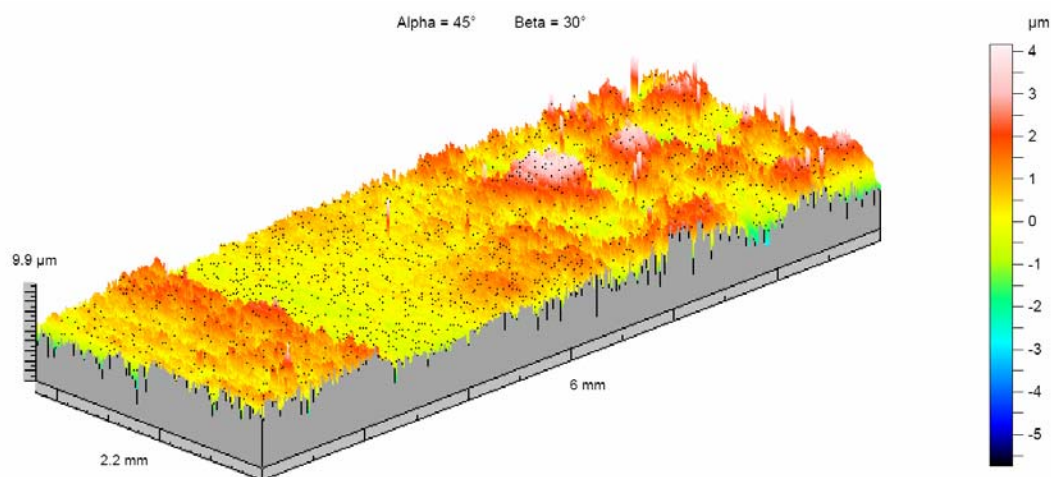


Rys. 116. Serie profili poprzecznych ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-ALMg2 w 293 K i uszczelnianie przez 30 minut w 373 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG

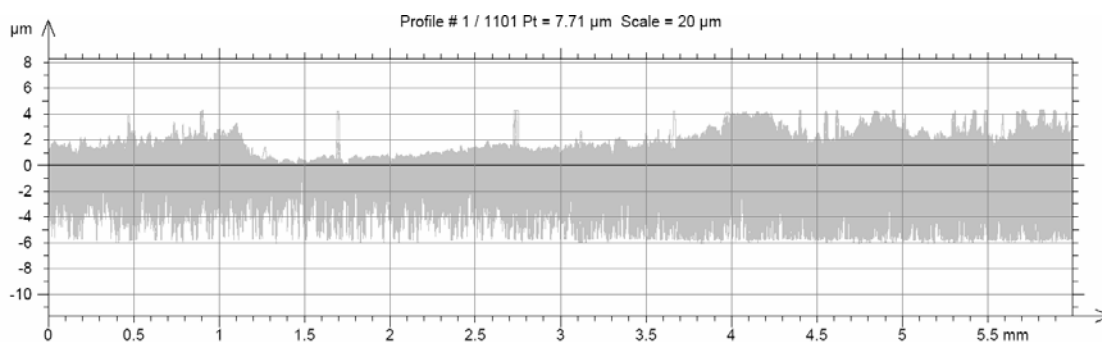


Rys. 117. Wypadkowy profil poprzeczny ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-ALMg2 w 293 K i uszczelnianie przez 30 minut w 373 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG

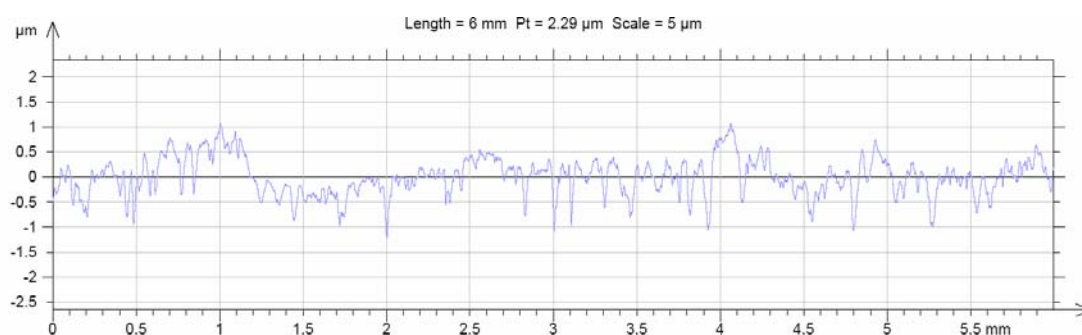




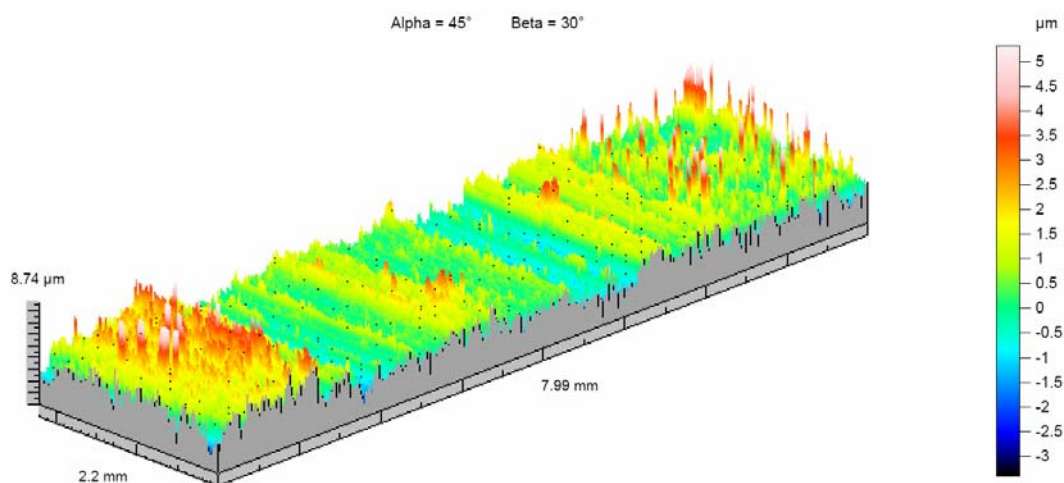
Rys. 118. Rzut aksonometryczny ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelnianie przez 20 minut w 368 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG



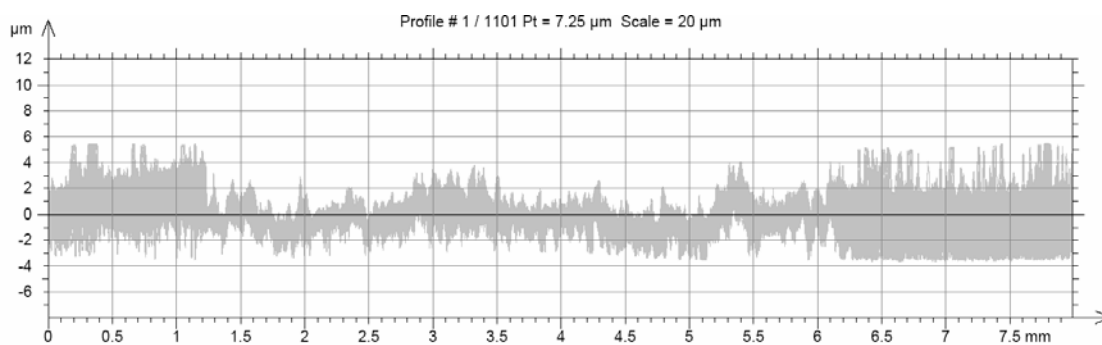
Rys. 119. Serie profili poprzecznych ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelnianie przez 20 minut w 368 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG



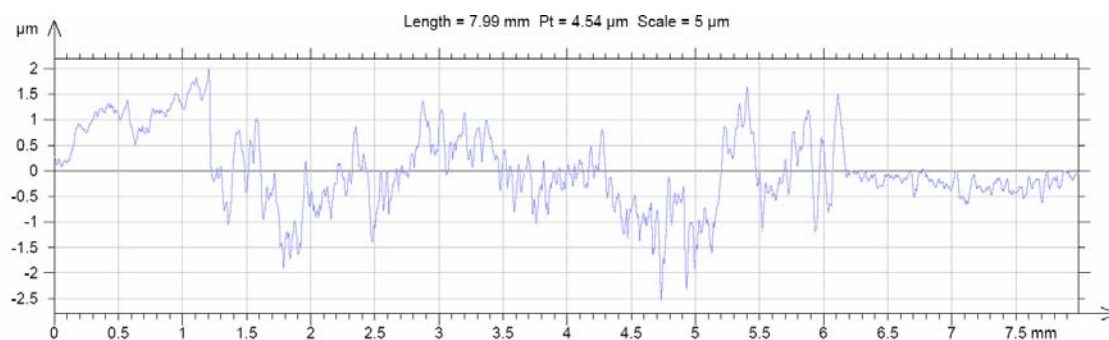
Rys. 120. Wypadkowy profil poprzeczny ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelnianie przez 20 minut w 368 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG



Rys. 121. Rzut aksonometryczny ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelnianie przez 30 minut w 373 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG

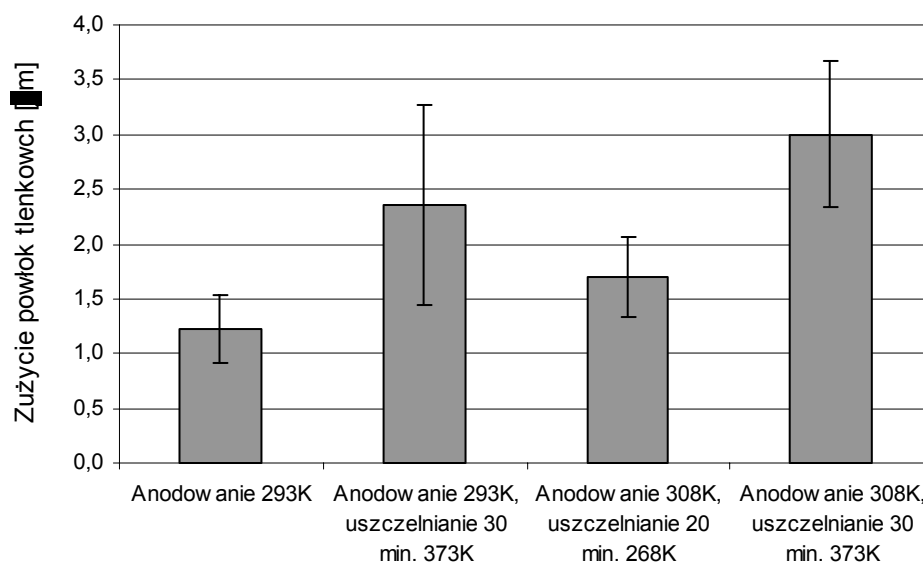


Rys. 122. Serie profili poprzecznych ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelnianie przez 30 minut w 373 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG

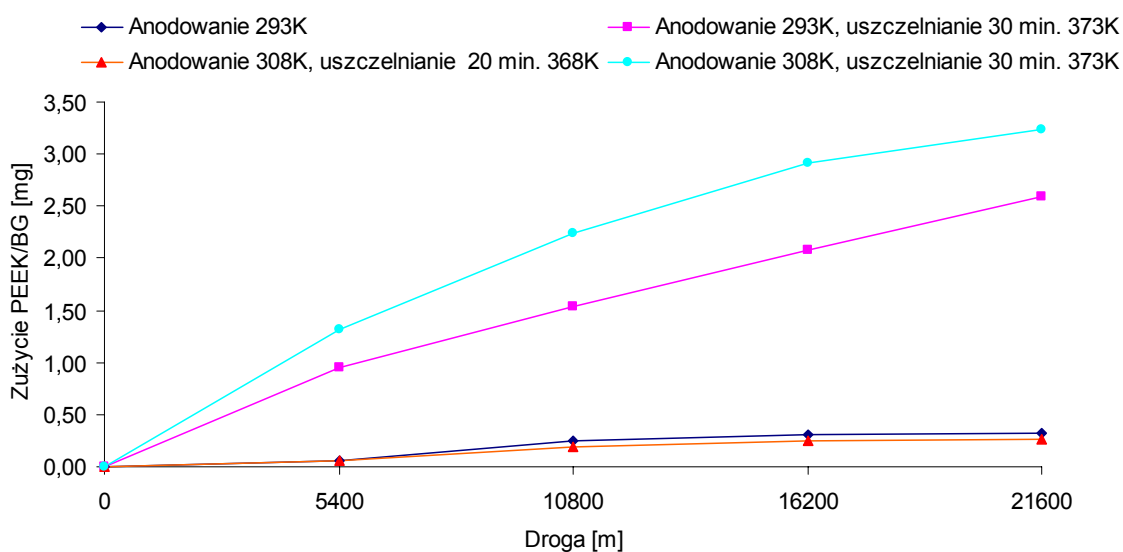


Rys. 123. Wypadkowy profil poprzeczny ścieżki wytarcia powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelnianie przez 30 minut w 373K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG

Wyniki pomiarów zużycia liniowego badanych powłok zostały zamieszone na rys. 124. Rysunek 125 przedstawia natomiast zużycie masowe trzpienia z tworzywa PEEK/BG w funkcji drogi testu tribologicznego. W tabeli 31 umieszczono również błędy pomiarowe zużycia masowego tworzywa PEEK/BG.



Rys. 124. Zużycie liniowe powłok tlenkowych po 21,6 km współpracy ślizgowej z tworzywem PEEK/BG



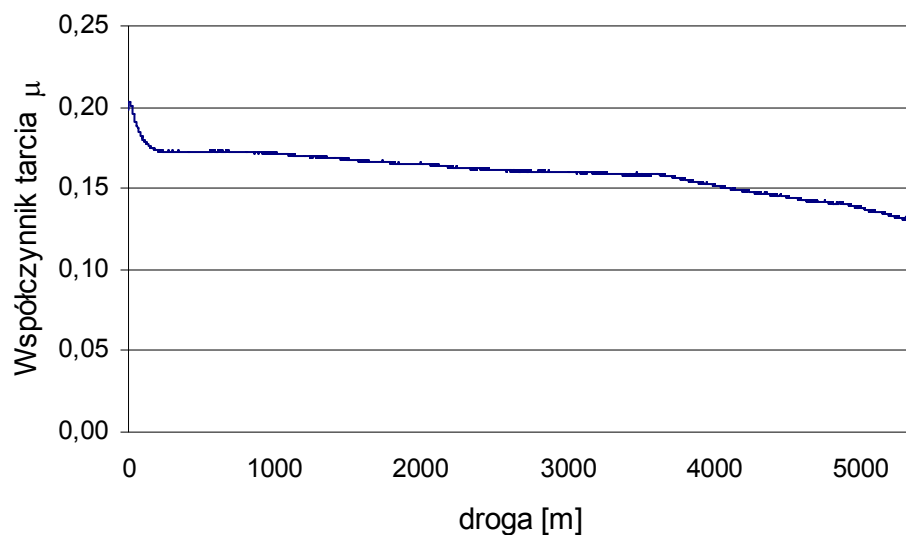
Rys. 125. Zużycie masowe trzpienia z tworzywa PEEK/BG po współpracy z powłokami tlenkowymi, w funkcji drogi testu tribologicznego

Tabela 30. Zużycie masowe trzpienia z tworzywa PEEK/BG po współpracy z powłokami tlenkowymi, w funkcji drogi testu tribologicznego z błędami pomiarowymi

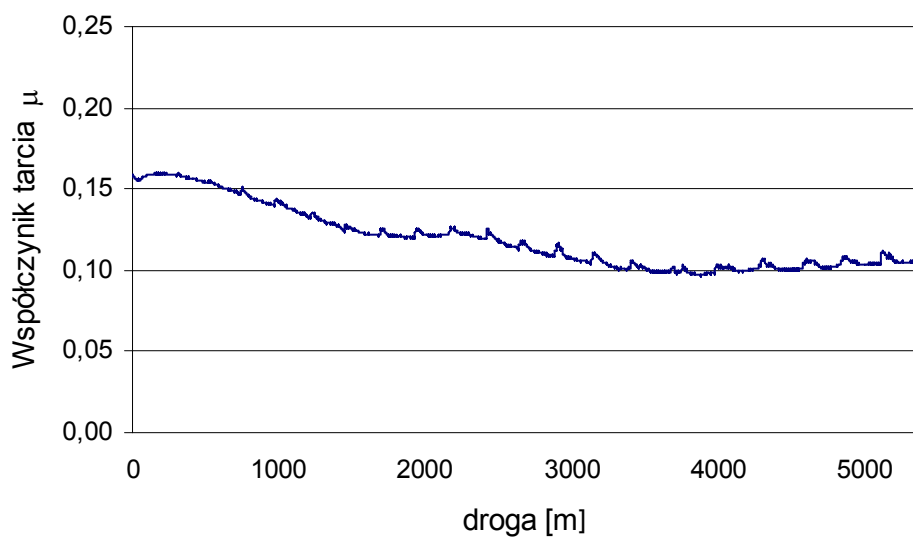
Anodowanie twarde	Obróbka cieplno-chemiczna		Zużycie tworzywa PEEK/BG [mg]							
Temperatura elektrolitu [K]	Temperatura uszczelniania [K]	Czas uszczelniania [min]	Po 5400 m testu	Odchylenie Standardowe	Po 10800 m testu	Odchylenie Standardowe	Po 16200 m testu	Odchylenie Standardowe	Po 21600 m testu	Odchylenie Standardowe
293	-	-	0,06	0,073	0,24	0,076	0,31	0,133	0,32	0,103
293	373	30	0,95	0,203	1,54	0,163	2,08	0,105	2,59	0,160
308	368	20	0,06	0,080	0,19	0,097	0,25	0,060	0,26	0,047
308	373	30	1,32	0,082	2,24	0,084	2,92	0,084	3,24	0,054

Na rysunkach 126÷133 zamieszczone zostały przykładowe zmiany współczynnika tarcia powłoka tlenkowa – tworzywo PEEK/BG w funkcji drogi tarcia testu tribologicznego. W celu ograniczenia rozmiaru pracy zamieszczono wyniki pomiarowe zarejestrowane podczas testów docierania oraz trzeciego z testów zasadniczych dla wszystkich badanych skojarzeń. Średnie wartości współczynników tarcia z ustabilizowanych zakresów współpracy tribologicznej każdego podtestu - w funkcji całkowitej drogi badań tarciovo-zużyciowych - zamieszczono natomiast na rysunku 134. Błędy pomiarowe ww. badań zawiera tablica 31.

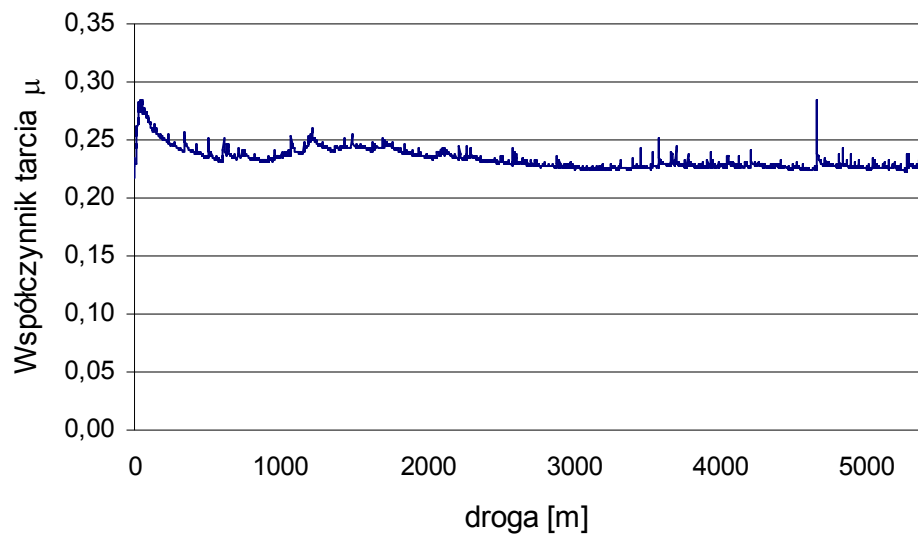
Wartości średnie zmiany temperatury tworzywa PEEK/BG, rejestrowane podczas badań tribologicznych z ustabilizowanych zakresów współpracy tribologicznej każdego podtestu w funkcji całkowitej drogi badań tarciovo-zużyciowych, zamieszczono na rysunku 135. Błędy pomiarowe temperatury zawiera tablica 32.



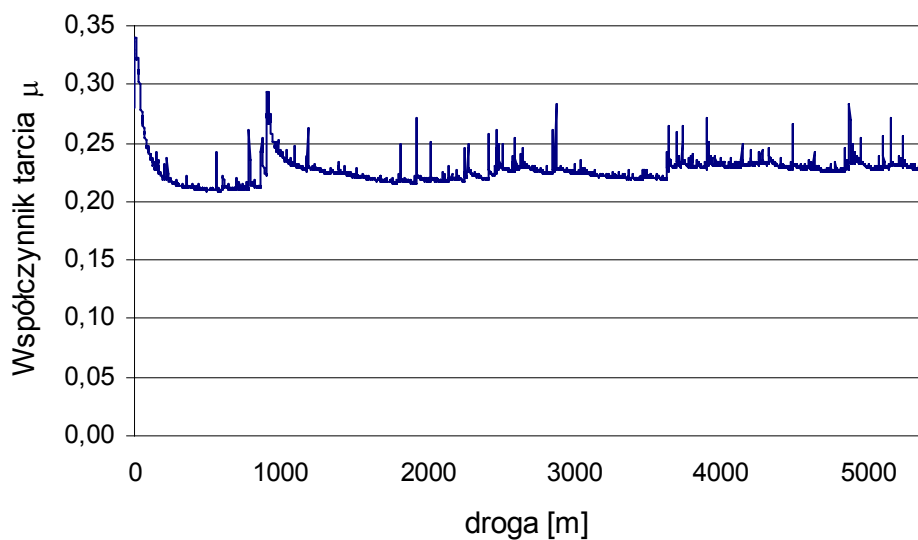
Rys. 126. Zmiana współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa otrzymana przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K (podczas testu docierającego)



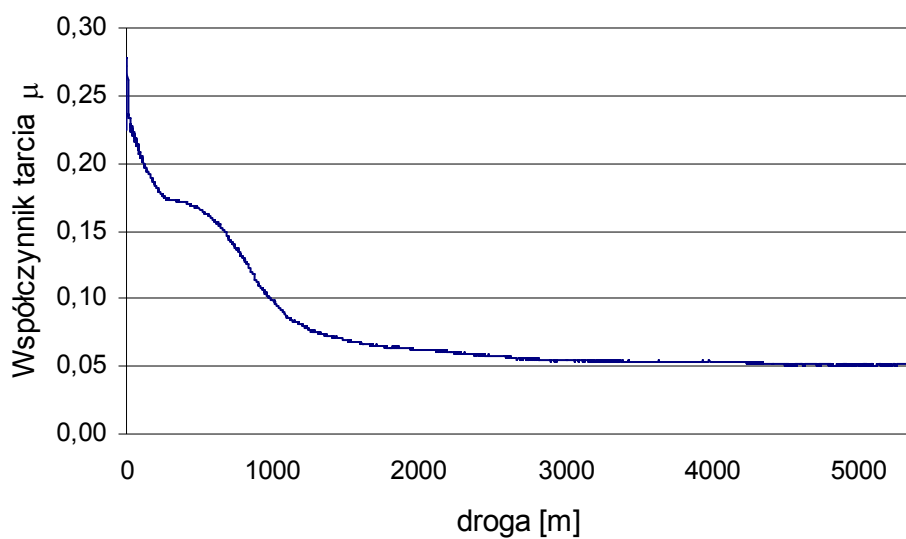
Rys. 127. Zmiana współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa otrzymana przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K (podczas trzeciego testu zasadniczego)



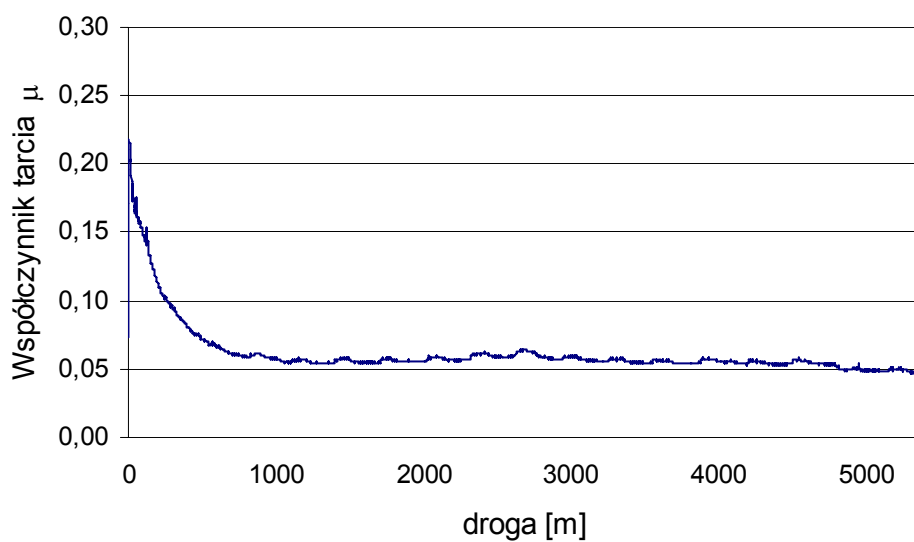
Rys. 128. Zmiana współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa otrzymana przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K i uszczelniana 30 minut w 373 K (podczas testu docierającego)



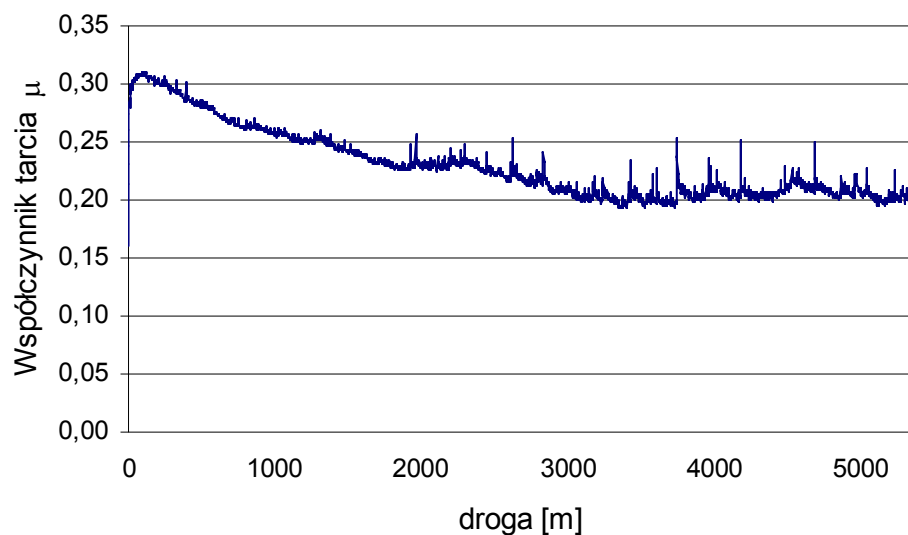
Rys. 129. Zmiana współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa otrzymana przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K i uszczelniana 30 minut w 373 K (podczas trzeciego testu zasadniczego)



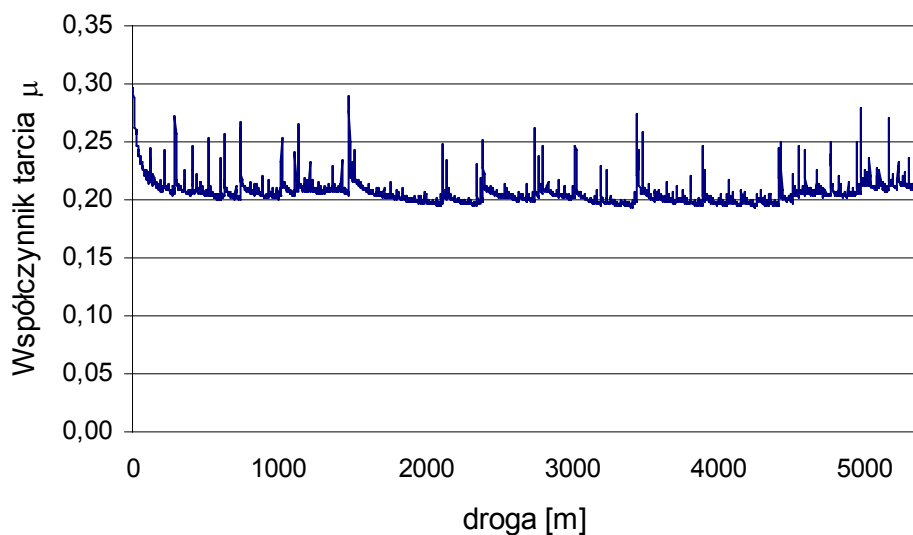
Rys. 130. Zmiana współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa otrzymana przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelniana 20 minut w 368 K (podczas testu docierającego)



Rys. 131. Zmiana współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa otrzymana przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelniana 20 minut w 368 K (podczas trzeciego testu zasadniczego)

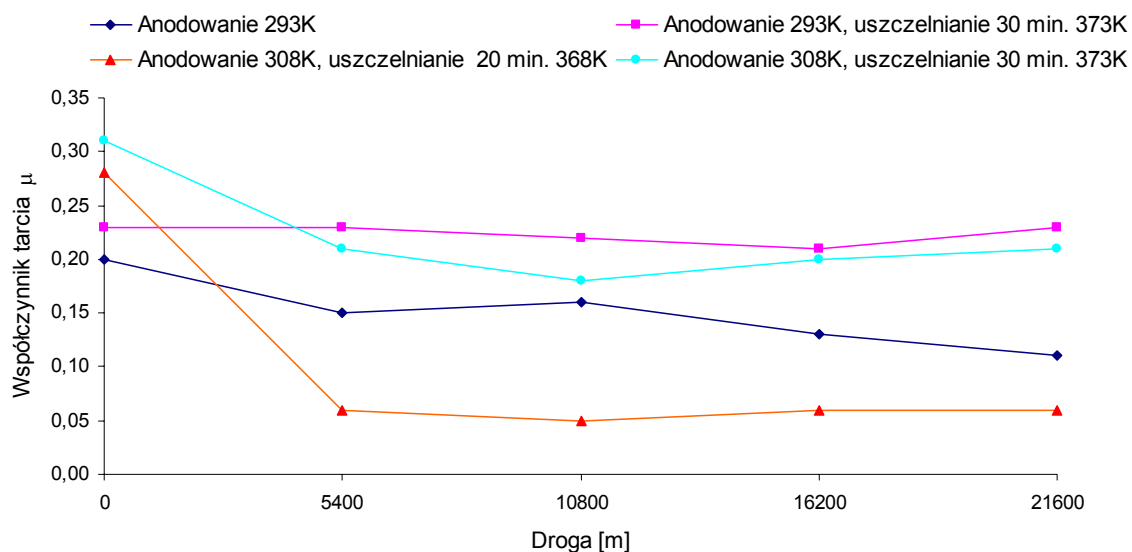


Rys. 132. Zmiana współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa otrzymana przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelniana 30 minut w 373 K (podczas testu docierającego)



Rys. 133. Zmiana współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa otrzymana przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelniana 30 minut w 373 K (podczas trzeciego testu zasadniczego)

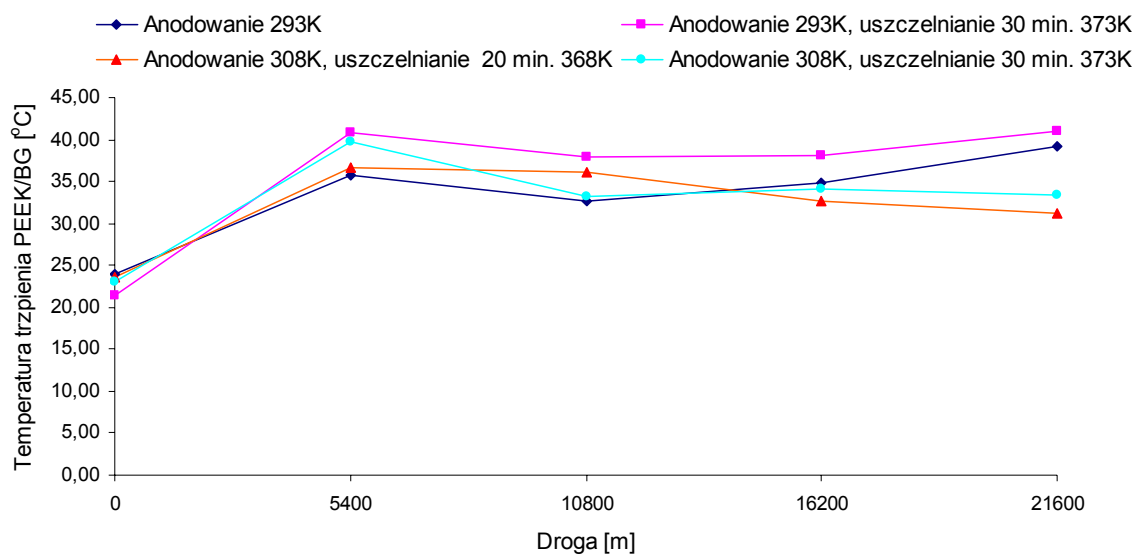




Rys. 134. Zmiana współczynnika tarcia tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa (wartość średnia), w funkcji całkowitej drogi testu tribologicznego

Tabela 31. Zmiana współczynnika tarcia  $\mu$  tworzywo PEEK/BG - powłoka tlenkowa (wartość średnia) w funkcji drogi testu tribologicznego

Anodowanie twarde	Obróbka cieplno-chemiczna		Współczynnik tarcia PEEK/BG - APT									
Temperatura elektrolitu [K]	Temperatura uszczelniania [K]	Czas uszczelniania [min]	Podczas startu testu docierania	Podczas docierania	Odchylenie Standardowe	Podczas 1-go testu zasadniczego	Odchylenie Standardowe	Podczas 2-go testu zasadniczego	Odchylenie Standardowe	Podczas 3-go testu zasadniczego	Odchylenie Standardowe	
293	-	-	0,20	0,15	0,01	0,16	0,01	0,13	0,02	0,11	0,02	
293	373	30	0,23	0,23	0,01	0,22	0,01	0,21	0,02	0,23	0,01	
308	368	20	0,28	0,06	0,01	0,05	0,01	0,06	0,01	0,06	0,01	
308	373	30	0,31	0,21	0,01	0,18	0,01	0,20	0,01	0,21	0,01	



Rys. 135. Zmiana temperatury trzpienia z tworzywa PEEK/BG (wartość średnia), w funkcji całkowitej drogi testu tribologicznego

Tabela 32. Zmiana temperatury trzpienia z tworzywa PEEK/BG (wartość średnia) w funkcji drogi testu tribologicznego

Anodowanie twarde	Obróbka cieplno-chemiczna		Temperatura trzpienia PEEK/BG								
Temperatura elektrolitu [K]	Temperatura uszczelniania [K]	Czas uszczelniania [min]	Podczas startu testu docierania	Podczas docierania	Odchylenie Standardowe	Podczas 1-go testu zasadniczego	Odchylenie Standardowe	Podczas 2-go testu zasadniczego	Odchylenie Standardowe	Podczas 3-go testu zasadniczego	Odchylenie Standardowe
293	-	-	24,2	35,7	0,61	32,7	0,64	34,8	2,19	39,2	0,46
293	373	30	21,4	40,8	0,39	38,0	0,4	38,2	0,79	41,0	1,02
308	368	20	23,7	36,7	0,35	36,2	0,61	32,6	0,24	31,3	0,36
308	373	30	23,0	39,8	0,35	33,2	0,75	34,1	0,21	33,5	0,96

Wyniki badań zużycia liniowego (rys. 124) ujawniły różnice w odporności na zużycie powłok wytwarzanych w różnych warunkach. Najmniejsze zużycie zanotowano dla powłok wytwarzanych w elektrolicie o temperaturze 293 K oraz wytwarzanych w elektrolicie o temperaturze 308 K i poddanych procesowi uszczelniania w kwasie bursztynowym w czasie 20 minut w temperaturze 368K. Różnice zużycia liniowego po blisko 22 km współpracy z trzpieniem z tworzywa PEEK/BG ww. powłok mieszczą się w granicach błędów (tab. 30). Natomiast powłoki poddane obróbce cieplno-chemicznej w wyższej temperaturze, tj. 373 K oraz w dłuższym czasie (30 minut) wykazują mniejszą odporność na zużycie podczas 21,6 km testu, niezależnie od warunków temperaturowych procesu anodowania twardego. Z przedstawionych na rys. 113, 116, 119 i 122 serii profilogramów ścieżek tarcia na powierzchni badanych powłok tlenkowych wynika, że zużycie dotyczyło jedynie wierzchołków nierówności powierzchni – nie zarejestrowano bowiem obniżenia dolnych poziomów profili ścieżek tarcia w stosunku do powierzchni powłok, nie współpracujących tribologicznie z tworzywem PEEK/BG. Oznacza to, iż badane powłoki uległy jedynie dotarciu.

Zaobserwowany charakter zmian odporności na zużycie tribologiczne badanych powłok w zależności od warunków wytwarzania, dotyczył również zużycia próbek polimerowych PEEK/BG (rys. 125). Najmniejsze zużycie tworzywa PEEK/BG zanotowano podczas współpracy z powłoką wytworzoną poprzez anodowanie stopu EN AW-ALMg2 w elektrolicie o temperaturze 293 K oraz z powłoką wytworzoną w elektrolicie o temperaturze 308 K i poddaną procesowi uszczelniania w kwasie bursztynowym w czasie 20 minut w temperaturze 368 K. Należy zauważyć również wyraźny brak dalszego zużywania się tworzywa PEEK/BG po 10,8 km (rys. 125) współpracy tribologicznej z ww. powłokami (w granicach błędu pomiarowego). Natomiast powłoki poddane obróbce cieplnej przez 30 minut w roztworze wodnym kwasu bursztynowego o temperaturze 373 K, wywoływały znacznie większe zużycie polimerowej próbki.

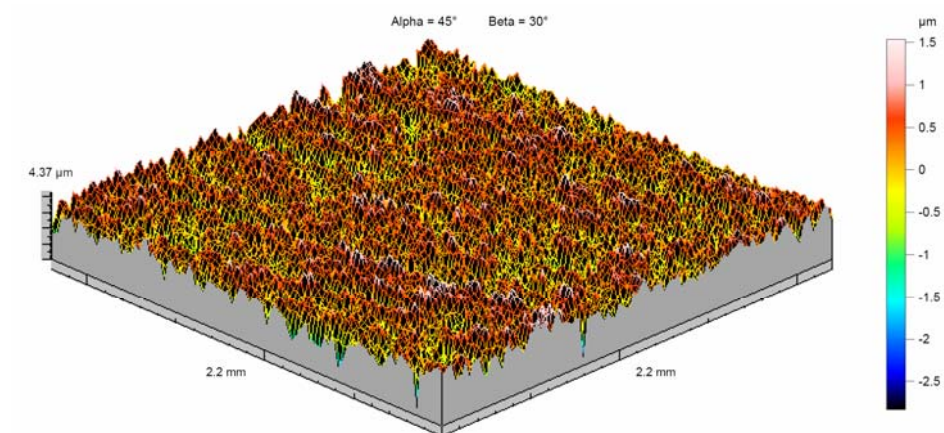
Współczynnik tarcia APT-tworzywo PEEK/BG zależy istotnie od warunków wytwarzania badanych powłok. Najmniejszą wartość współczynnika tarcia zanotowano dla skojarzenia tworzywo polimerowe - powłoka wytwarzana w 308 K i uszczelniana 20 minut w 368 K (rys. 134). Wartość współczynnika tarcia  $\mu$  w tym przypadku oscylowała w granicach  $0,05 \div 0,06$  dla wszystkich testów zasadniczych. W przypadku skojarzeń ślizgowych bezsmarowy, uzyskany współczynnik tarcia jest bardzo niski. Powłoka nie poddana obróbce cieplno-chemicznej wykazywała znacznie większy współczynnik tarcia

(0,11÷0,16) we współpracy ślizgowej z tworzywem PEEK/BG. Powłoki uszczelniane w wyższych temperaturach (373 K) i dłuższym czasie współpracowały z polimerem PEKK/BG przy współczynniku tarcia  $\mu$  o wartości 0,18 ÷ 0,23.

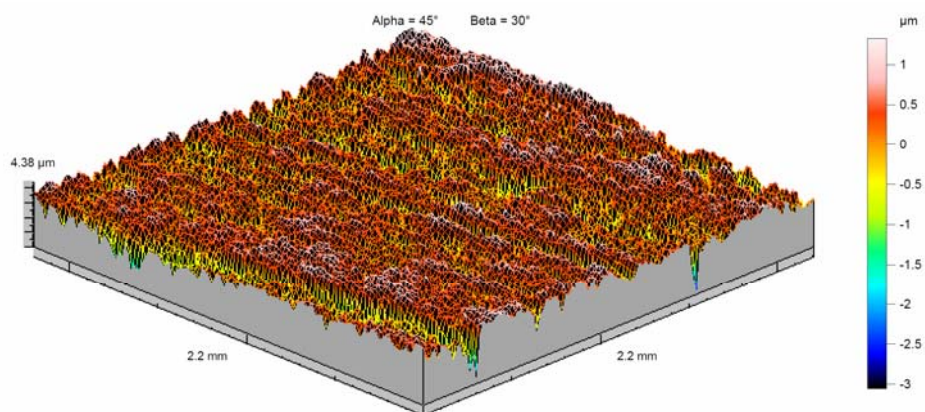
Porównując zmiany współczynnika tarcia (rys. 134) oraz zmiany zużycia masowego PEEK/BG ze zmiany temperatury trzpienia PEEK/BG w funkcji drogi testu tribologicznego, można stwierdzić brak istotnego wpływu temperatury polimeru na uzyskiwane wartości współczynnika tarcia i zużycia tworzywa PEEK/BG. Wyniki te potwierdzają małą wrażliwość własności tribologicznych tworzywa PEKK/BG na zmiany temperatury (co wykazano już w rozdziale 3.4).

### **3.6.3. Badania stereometryczne**

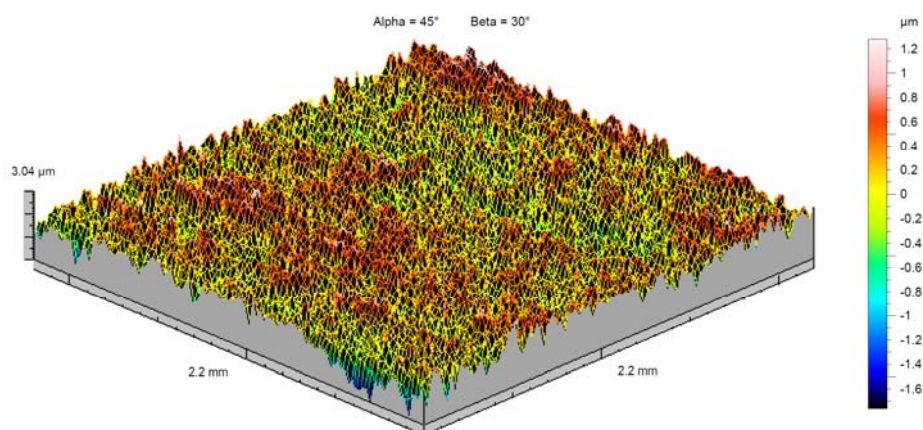
Badania struktury geometrycznej powierzchni powłok prowadzono przed uszczelnianiem, po obróbce cieplno-chemicznej oraz po teście tribologicznym w ujęciu 3D - stereometrycznym. Rzuty aksonometryczne powierzchni poddanych analizie w programie Mountains Map Universal zamieszczono na rys. 136÷146. Wyniki badań obejmowały kilkadziesiąt parametrów stereometrycznych, jednak w niniejszej pracy zawarto jedynie kilkanaście parametrów wnoszących najbardziej istotne informacje o zmianie SGP, w wyniku uszczelniania i współpracy tribologicznej powłok z tworzywem PEEK/BG. Wyniki te ujęto w tabelach 33, 34 i 35. W celu lepszego zobrazowania różnic SGP badanych powłok tlenkowych, wybrane parametry przedstawiono również na wykresach 147÷152.



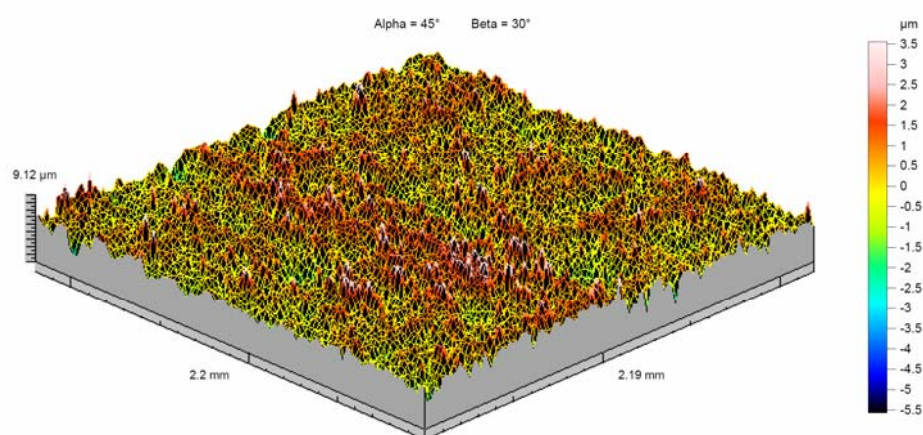
Rys. 136. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K



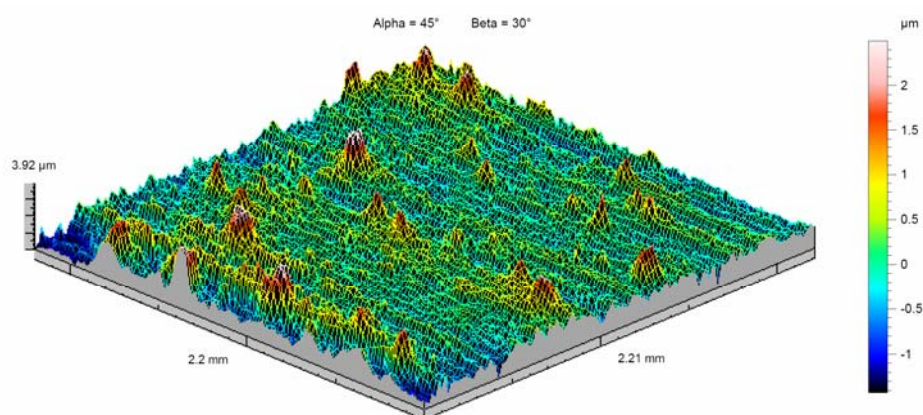
Rys. 137. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/G



Rys. 138. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K

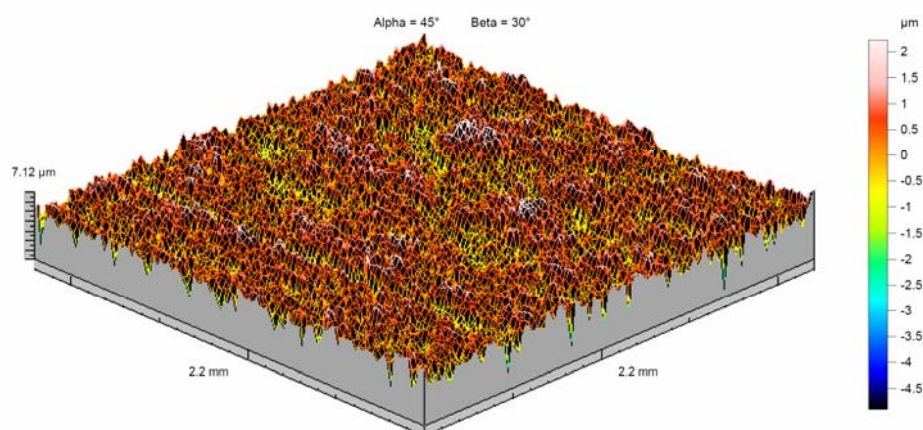


Rys. 139. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K, po uszczelnieniu przez 30 minut w kwasie bursztynowym w temperaturze 373 K

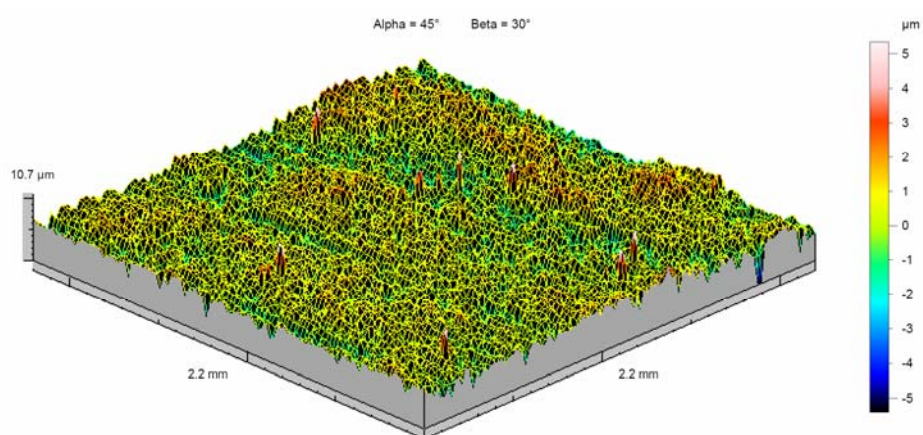


Rys. 140. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 293 K i uszczelnianie przez 30 minut w 373 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG

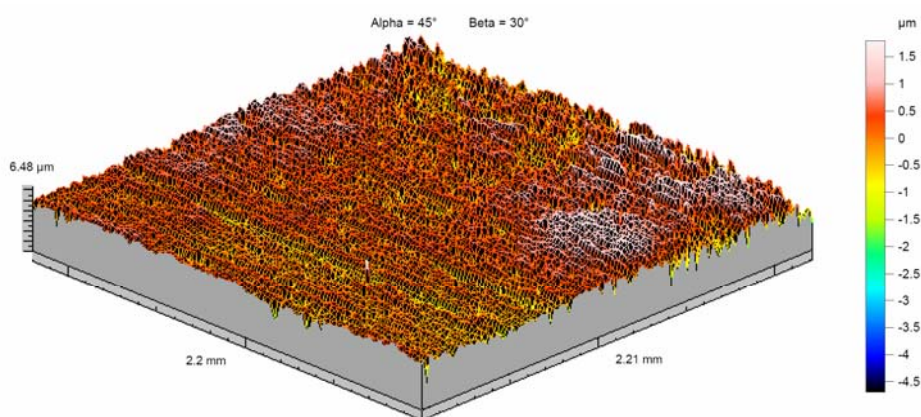




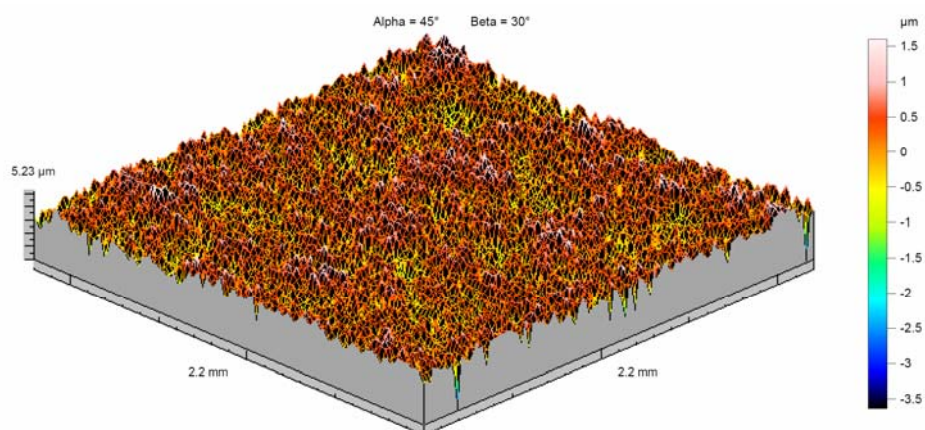
Rys. 141. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K



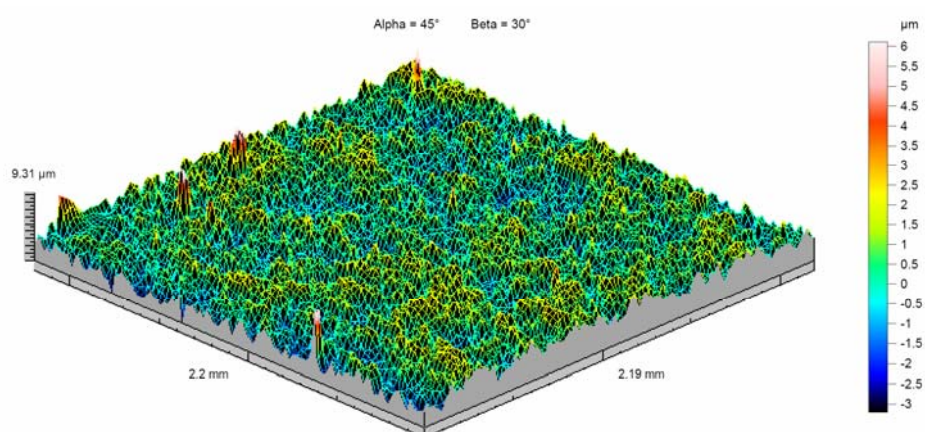
Rys. 142. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K, po uszczelnieniu przez 20 minut w kwasie bursztynowym w temperaturze 368 K



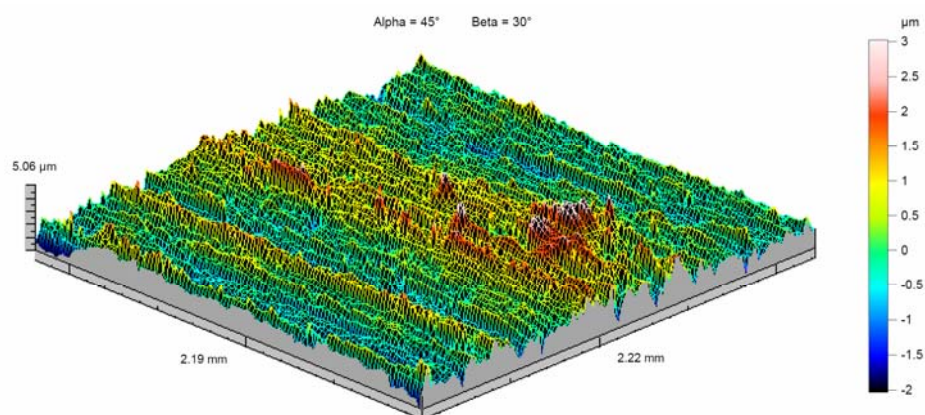
Rys. 143. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelnianie przez 20 minut w 368 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG



Rys. 144. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K



Rys. 145. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K, po uszczelnieniu przez 30 minut w kwasie bursztynowym w temperaturze 373 K



Rys. 146. Rzut aksonometryczny powierzchni powłoki otrzymanej przez anodowanie stopu EN AW-AlMg2 w 308 K i uszczelnianie przez 30 minut w 373 K, po współpracy tribologicznej z tworzywem PEEK/BG



Tabela 33. Parametry amplitudowe

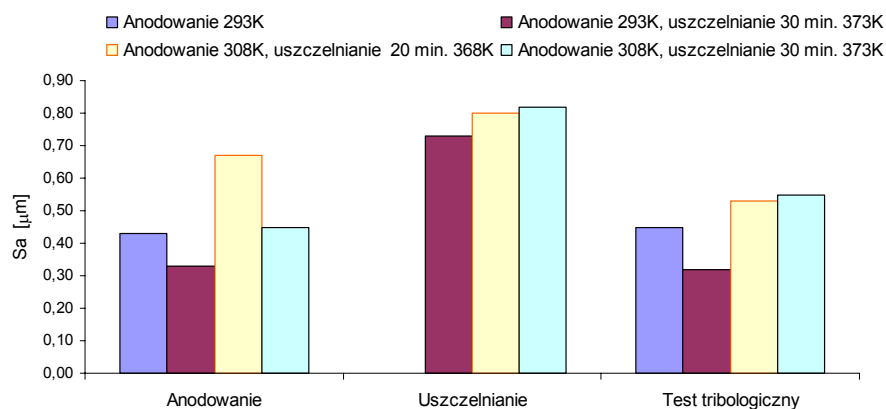
Powłoka			Sa	Sq	Sp	Sv	St	Ssk	Sku	Sz
Temperatura anodowania [K]	Temperatura uszczelniania [K]	Czas uszczelniania [min]	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[-]	[-]	[ $\mu\text{m}$ ]
293	-	-	0,43	0,58	1,54	2,83	4,37	-1,03	5,28	4,30
293 (po T)	-	-	0,45	0,62	1,33	3,06	4,38	-1,55	6,44	4,32
293	-	-	0,33	0,42	1,28	1,76	3,04	-0,69	4,04	2,98
293	373	30	0,73	1,02	3,55	5,57	9,12	-0,90	6,54	9,03
293 (po T)	373	30	0,32	0,44	2,50	1,42	3,92	0,72	5,88	3,79
308	-	-	0,67	0,90	2,22	4,90	7,12	-1,37	6,58	7,06
308	268	20	0,80	1,06	5,34	5,39	10,74	-0,93	5,74	9,53
308 (po T)	268	20	0,53	0,76	1,79	4,69	6,48	-1,71	8,91	6,42
308	-	-	0,45	0,62	1,60	3,63	5,23	-1,49	7,93	5,17
308	373	30	0,82	1,02	6,11	3,20	9,31	-0,16	3,64	8,11
308 (po T)	373	30	0,55	0,71	3,02	2,03	5,06	0,36	3,70	4,92
T – powłoki po teście tribologicznym										

Tabela 34. Wybrane parametry przestrzenne i hybrydowe

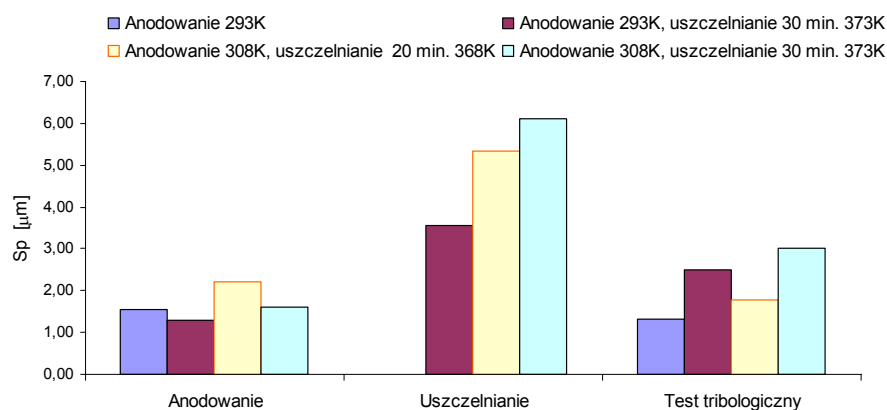
Powłoka			Sds	Sdq	Ssc	Sdr
Temperatura anodowania [K]	Temperatura uszczelniania [K]	Czas uszczelniania [min]	[pks/mm <sup>2</sup> ]	$\mu\text{m}/\mu\text{m}$	1/ $\mu\text{m}$	%
293	-	-	8051	0,14	0,07	0,92
293 (po T)	-	-	7846	0,12	0,05	0,67
293	-	-	9348	0,12	0,07	0,68
293	373	30	5429	0,22	0,10	2,28
293 (po T)	373	30	6834	0,07	0,04	0,24
308	-	-	7730	0,27	0,10	3,59
308	268	20	5781	0,27	0,09	3,47
308 (po T)	268	20	5845	0,19	0,05	1,72
308	-	-	9239	0,23	0,09	2,45
308	373	30	5416	0,25	0,15	3,09
308 (po T)	373	30	5357	0,10	0,04	0,49
T – powłoki po teście tribologicznym						

Tabela 35. Wybrane parametry funkcjonalne

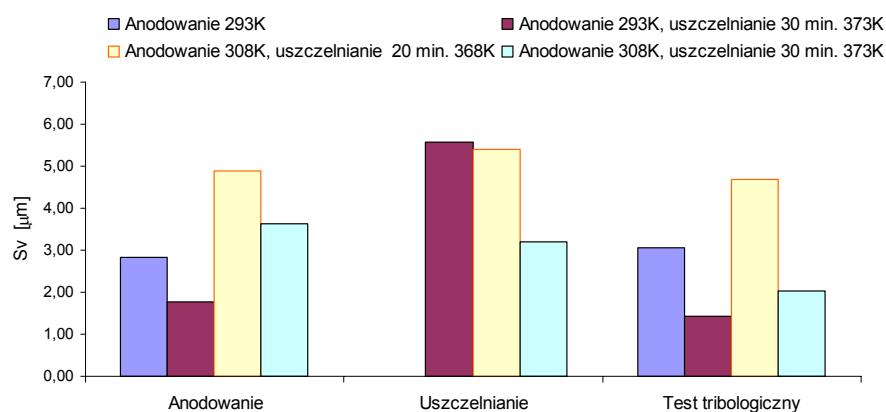
Powłoka			STp	SHTp (20%÷80%)	Sk	Spk	Svk
Temperatura anodowania [K]	[%]	[μm]	[%]	[μm]	[μm]	[μm]	[μm]
293	-	-	56,0	0,84	1,12	0,35	0,94
293 (po T)	-	-	62,2	0,85	0,92	0,20	1,04
293	-	-	54,4	0,67	0,79	0,24	0,55
293	373	30	54,8	1,36	1,79	0,97	1,66
293 (po T)	373	30	47,9	0,61	0,61	0,52	0,23
308	-	-	58,2	1,28	1,63	0,45	1,44
308	268	20	55,9	1,55	1,79	0,61	1,56
308 (po T)	268	20	59,1	0,85	0,91	0,32	1,41
308	-	-	56,7	0,85	1,03	0,33	0,96
308	373	30	49,8	1,76	2,28	0,69	0,79
308 (po T)	373	30	48,1	1,20	1,21	0,65	0,71
T – powłoki po teście tribologicznym							



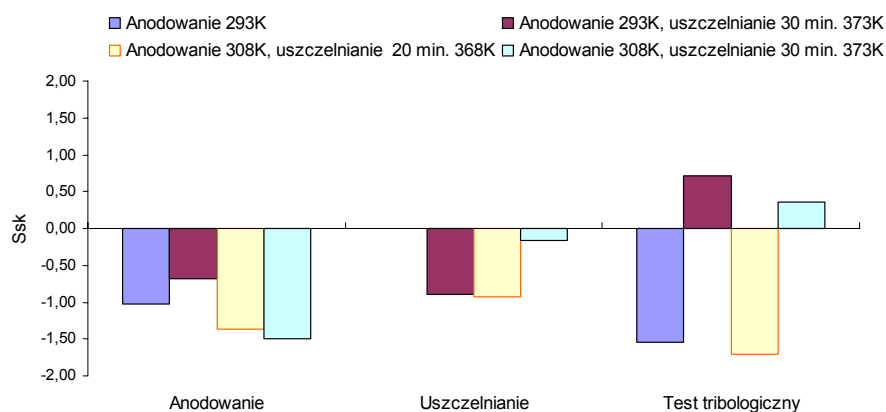
Rys. 147. Średnie arytmetyczne odchylenie wysokości nierówności powierzchni  $S_a$  od płaszczyzny odniesienia powłok tlenkowych w zależności od warunków wytwarzania i po teście tribologicznym



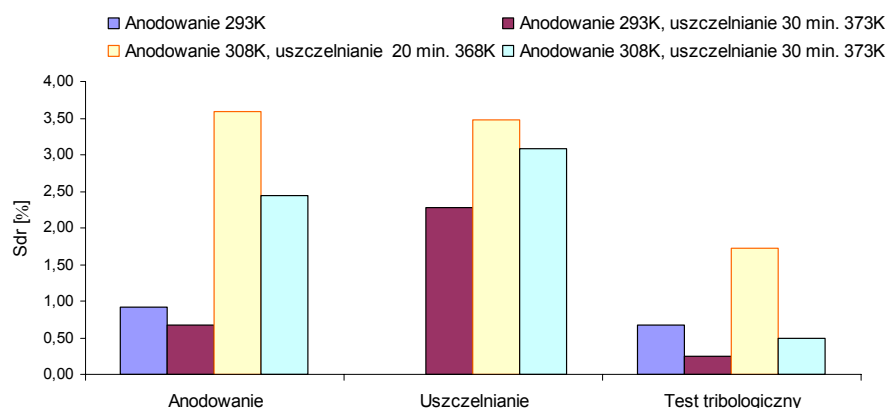
Rys. 148. Wysokość najwyższego wzniesienia powierzchni  $Sp$  powłok tlenkowych w zależności od warunków wytwarzania i po teście tribologicznym



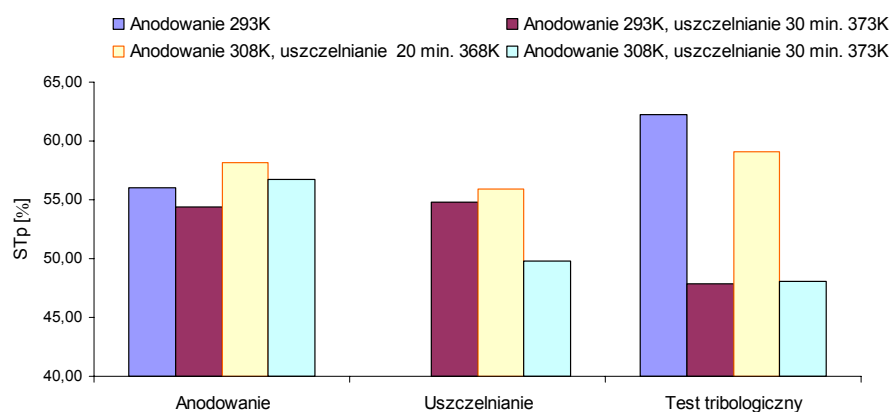
Rys. 149. Głębokość najniższego wgłębienia powierzchni  $Sv$  powłok tlenkowych w zależności od warunków wytwarzania i po teście tribologicznym



Rys. 150. Współczynnik asymetrii (skośności) rozkładu wysokości topografii (rzędnych) powierzchni  $Ssk$  powłok tlenkowych w zależności od warunków wytwarzania i po teście tribologicznym



Rys. 151. Wskaźnik względnego przyrostu (rozwinęcia) powierzchni Sdr powłok tlenkowych w zależności od warunków wytwarzania i po teście tribologicznym



Rys. 152. Współczynnik pola powierzchni nośnej STp powłok tlenkowych w zależności od warunków wytwarzania i po teście tribologicznym

Wyniki badań stereometrycznych ujawniają korzystną strukturę geometryczną powierzchni powłok tlenkowych, uzyskanych poprzez anodowanie twarde stopu aluminium EN AW-ALMg2 w elektrolicie wieloskładnikowym z dodatkami kwasu ftalowego (elektrolit „A”). Wskazują na to niskie wartości średniego arytmetycznego i kwadratowego odchylenia wysokości nierówności powierzchni od płaszczyzny odniesienia  $S_a$  i  $S_q$  badanych powłok po anodowaniu (tab. 33, rys. 147). Ujemne wartości współczynnika asymetrii ( $S_{sk}$ ) rozkładu rzędnych (rys.150), a także ponad 50% wartości współczynnika pola powierzchni nośnej  $STp$  (rys. 152) wskazują na łożyskowy charakter powierzchni powłok po anodowaniu twardym w temperaturach 273÷308 K. Zmiana warunków temperaturowych procesu anodowania twardego wpływa jednakże na stopień rozwinięcia powierzchni. Powłoki wytwarzane w temperaturze 308 K charakteryzują się

kilkukrotnie wyższą wartością wskaźnika względnego przyrostu (rozwinęcia) powierzchni Sdr niż wytwarzane w temperaturze 273 K (rys. 151), co wynika z ich większej chropowatości powierzchni (parametry Sa, Sz, Sp, Sv, St, Sz – tab. 33), i co można wiązać ze znacznie większą porowatością tak uzyskiwanych powłok (tab. 25, str. 132).

W wyniku przeprowadzenia obróbki cieplno-chemicznej (uszczelniania „na gorąco”) w wodnym roztworze kwasu bursztynowego, we wszystkich uszczelnianych warstwach zaobserwowano wzrost chropowatości powierzchni (parametrów amplitudowych Sa, Sz, Sp, Sv, St, Sz). Jednocześnie można zaobserwować również tendencję do zwiększenia rozwinęcia powierzchni (parametr Sdr, rys. 151) oraz zmniejszenia gęstości wierzchołków powierzchni Sds (tab. 34). Zmniejszeniu parametru Sds towarzyszy wzrost kąta pochylenia wierzchołków oraz ich ostrości, reprezentowany przez parametry Sdq i Scs (tab. 34). Dotyczy to jedynie powłok uszczelnianych w wyższej temperaturze, tj. 373 K i w dłuższym czasie (30 minut). Powłoki uszczelniane przy wyższych parametrach temperatury wykazują ponadto niższą nośność (rys. 152) oraz wysoki wzrost zredukowanej wysokości wzniesień powierzchni Spk (tab. 35). Wysoka wartość parametru Spk świadczy o większej podatności tych powłok na ścieranie podczas docierania (z punktu widzenia SGP). Powłoki uszczelniane w wyższej temperaturze wykazują także mniej korzystne wartości parametrów krzywych rozkładu wysokości rzędnych powierzchni (Ssk, rys. 150).

Struktura geometryczna powierzchni powłok po współpracy ślizgowej z tworzywem PEEK/BG charakteryzuje się obniżeniem wartości parametrów amplitudowych, we wszystkich powłokach uszczelnianych, natomiast wartości tych parametrów dla powłoki nieuszczelnianej nie uległy większym zmianom (tab. 33). W wyniku współpracy tribologicznej powłoki nieuszczelniana i uszczelniana w temp. 368 K przez 20 minut wykazały bardzo korzystną budowę SGP: niskie wartości parametrów Sp, Spk i Ssk, przy stosunkowo wysokich wartościach Sv i Svk oraz bardzo wysokim współczynniku pola powierzchni nośnośnej STp (tab. 33 i 35). Świadczy to o małej podatności na ścieranie tych powłok. Powłoki uszczelniane w wyższej temperaturze (373 K przez 30 minut), z punktu widzenia geometrii powierzchni, wykazują większą skłonności do dalszego zużywania. Niska wartość współczynnika rozwinęcia powierzchni Sdr tych powłok oraz parametrów informujących pośrednio o zdolności gromadzenia środka smarowego: Svk, Sv - świadczyć mogą o zaleganiu w strefie tarcia grubszego filmu ślizgowego (powłoki te powodowały wyższe zużycie tworzywa PEEK/BG podczas testu tribologicznego – patrz rys.125).

#### 3.6.4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania tribologiczne i stereometryczne gradientowych warstw węglowych ujawniły znaczne różnice w ich właściwościach, wynikające z warunków technologicznych ich otrzymywania. Warstwy powierzchniowe zawierające najwyższą zawartość węgla, tj. wytwarzane przez anodowanie twarde stopu EN AW-AlMg2 w temperaturze 308 K i uszczelniane w kwasie bursztynowym przez 20 minut w temperaturze 368 K - wykazują poprawę własności tribologicznych w bezsmarowej współpracy ślizgowej z tworzywem PEEK/BG (w stosunku do warstw nie uszczelnianych). Przede wszystkim umożliwiają współpracę tribologiczną z tworzywem PEEK/BG przy bardzo małym współczynniku tarcia 0,05 (dla prędkości poślizgu 1 m/s i naciskach jednostkowych 1 MPa), co jest wartością co najmniej dwukrotnie mniejszą niż współczynnik tarcia tworzywa PEEK/BG - anodowa powłoka tlenkowa nie poddanej ww. obróbce cieplno-chemicznej. Zużycie gradientowej warstwy węglowej oraz współpracującej z nią próbki polimerowej są natomiast porównywalne co do wartości, jak w przypadku „niemodyfikowanych” skojarzeń PEEK/BG - APT. Badania stereometryczne gradientowych warstw węglowych, uzyskiwanych w warunkach zapewniających największą zawartość węgla, wskazują na jej wysokie rozwinięcie powierzchni po anodowaniu w temperaturze 308K, co jest potwierdzeniem wyników badań morfologicznych.

Mała wrażliwość na zmiany temperatury tworzywa PEEK/BG, w połączeniu z małym zużyciem węzła, jest potwierdzeniem trafnego wytypowania partnera tribologicznego w postaci tworzywa PEEK/BG dla gradientowej warstwy węglowej. Zastosowane warunki testu tribologicznego, odpowiadające pracy sprężarek bezsmarowych pozwalają na aplikacje nowego skojarzenia w praktyce.

Większe zużycie skojarzenia PEEK/BG – powłok uszczelnianych przez 30 minut w 373 K, wynika z niekorzystnych zmian w strukturze geometrycznej powierzchni oraz ze zwiększonego uwodnienia powierzchni (o czym świadczy duża zawartość tlenu na powierzchni tych powłok). Badania stereometryczne powierzchni ww. warstw po testach tarciovo-zużyciowych (21,6 km współpracy tribologicznej) wykazały, iż zwiększone zużycie dotyczy jedynie wierzchołków nierówności powierzchni.

#### 4. Wnioski

Przedstawiona praca zawiera obszerny przegląd bibliograficzny obejmujący ponad 230 opracowań naukowych, w znacznej większości zagranicznych i opublikowanych po 1995 roku. Przedstawiona literatura zainspirowała autora do badań nad możliwością uzyskania gradientowej warstwy o zwiększonej zawartości węgla (na bazie tlenku glinu), stanowiącego składnik kompozytowy inkorporowany w strukturę amorficznej powłoki tlenkowej, uzyskanej metodą anodowania twardego na stopie aluminium EN AW-ALMg2. W pracy autor przedstawił wieloetapową procedurę: opracowania technologii wytwarzania gradientowej warstwy węglowej, doboru partnera tribologicznego dla gradientowej warstwy węglowej (tworzywa PEEK/BG), metod badawczych umożliwiających potwierdzenie gradientowości własności mechanicznych i składu chemicznego, a także realizacji celu użytkowego jakim jest możliwość aplikacji uzyskanej warstwy w skojarzeniach ślizgowych. Przedstawione w pracy wyniki badań i ich interpretacje pozwalają stwierdzić zrealizowanie celów pracy oraz na sformułowanie następujących wniosków:

1. Istnieje możliwości wytworzenia gradientowej warstwy węglowej poprzez wkomponowanie węgla w strukturę porowatego tlenku glinu metodą uszczelniania w obecności kwasów organicznych;
2. O ilości wkomponowanego węgla i jego związków w strukturę anodowej powłoki tlenkowej, decydują głównie temperatura i czas prowadzenia procesu anodowania twardego i uszczelniania;
3. Zwiększoną zawartość węgla (do 28%) można uzyskać poprzez częściowe uszczelnienie (przez 20 minut w temperaturze 368 K) powłok tlenkowych wytworzonych metodą anodowania twardego stopu EN AW-ALMg2, w elektrolicie na bazie kwasu siarkowego szczawowego i ftalowego, w warunkach zapewniających dużą absorpcję kwasów, tj. w temperaturze elektrolitu wynoszącej 308 K i przy anodowej gęstości prądowej  $4 \text{ A/dm}^2$  w czasie 60 minut;
4. Pojawienie się zwiększonej ilości węgla w strukturze gradientowych warstw węglowych, wynika z absorpcji kwasów organicznych podczas anodowania (ftalowego) oraz uszczelniania (bursztynowego) oraz wydzielenia węgla w wyniku obróbki cieplno-chemicznej;

5. Zawartość węgla w gradientowych warstwach węglowych maleje w poprzek grubości warstw od ok. 28% (na powierzchni) do ok. 6 % (węgiel w strukturze  $\text{Al}_2\text{O}_3$ );
6. Gradientowe warstwy węglowe charakteryzują się wysoką mikrotwardością. Wykazują ponadto bardzo niski niższy współczynnik tarcia ok. 0,05, a także wysoką odporność na zużycie we współpracy z tworzywem PEEK/BG oraz korzystną budowę struktury geometrycznej powierzchni;
7. Struktura, skład chemiczny oraz własności mechaniczne tak uzyskanego materiału pozwalają na określenie go mianem kompozytowej gradientowej warstwy węglowej.

Powyższe wnioski potwierdzają założenia zawarte w tezie pracy.



## 5. Literatura

- [1] S. Scotto-Sheriff, E. Darque-Ceretti, G. Plassart, M. Aucouturier. *Journal of Materials Science*, 34 (1999), str. 5081-5088.
- [2] R. L. Deuis, C. Subramanian, Y. M. Yellup. *Composites Science and Technology*, 57 (1997), str. 415-435.
- [3] A. H. C. Duwel, K. M. Mussert, M. Janssen, A. Bakker, S. Van der Zwaag. *Journal of Materials Science Letters*, 20 (2001), str. 1147-1150.
- [4] T. Maa, H. Yamaura, D. A. Koss, R. C. Voigt. *Materials Science and Engineering*, A360 (2003), str. 116-125.
- [5] H. Chen, A. T. Alpas. *Wear*, 192 (1996), str. 186-198.
- [6] M. Berger, S. Hogmark. *Surface and Coatings Technology*, 149 (2002), str. 14-20.
- [7] Z. R. Zhou, S. R. Gut, L. Vincent. *Tribology International*, 30 (1997), str. 1-7.
- [8] M. Wólek: *Elementy ślizgowe par czterofluoroetyleny i stopów aluminium o specjalnie przygotowanej warstwie zewnętrznej*. Uniwersytet Śląski, Katowice 1983.
- [9] A. Raveeh, Z. K. Tsameret, E. Grossman. *Surface and Coating Technology*, 88 (1996), str. 103-111.
- [10] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, E. J. Mittemeijer. *Thin Solid Films*, 418 (2002), str. 89-101.
- [11] Y. Miyamoto, W. A. Kaysser, B. H. Rabin, A. Kawasaki, R. G. Ford: *Functionally graded materials: design, processing, and applications*. Kluwer Academic Publishers, Boston 1999.
- [12] A. Johansson, T. Torndahl, L.M. Ottosson, M. Boman, J.-O. Carlsson. *Material Science and Engineering*, 23 (2003), str. 823-826.
- [13] K. Kim, M. Kim, S. M. Cho. *Materials Chemistry and Physics*, 96 (2006), str. 278-282.
- [14] N. Kallithrakas-Kontosa, R. Moshohoritou, V. Ninni, I. Tsangaraki-Kaplanoglou. *Thin Solid Films*, 326 (1998), str. 166-170.
- [15] F. Schlottig, M. Textor, N. D. Spencer, K. Sekinger, U. Schnaut, J. F. Paulet. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 361 (1998), str. 684-686.
- [16] T. Kmita, W. Skoneczny. *Chemical and Process Engineering*, 26 (2005) 735-741.
- [17] H. Ling, C. B. Rachel. *Metal Finishing*, 98 (2000), str. 8-18.
- [18] Y. Zhao, M. Chen, W. Liu, X. Liu, Q. Xue. *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2003), str. 370-374.
- [19] H. Wang, H. Yi, H. Wang. *Applied Surface Science*, 252 (2005), str. 1662-1667.
- [20] M. Tokarski: *Metaloznawstwo metali i stopów nieżelaznych*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1985.
- [21] Z. Wendorf: *Metaloznawstwo*. WNT, Warszawa 1976.
- [22] S. Rudnik: *Metaloznawstwo*. PWN, Warszawa 1983.
- [23] R. Haiman: *Metaloznawstwo*. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980.
- [24] L. A. Dobrzański: *Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach*. WNT, Warszawa 1999.
- [25] Z. Orman, M. Woźniak: *Metalurgia aluminium*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1972.

- [26] Praca zbiorowa. *Aluminium-Poradnik*. WNT, Warszawa 1976.
- [27] A. H. C. Duwel, K. M. Mussert, M. Janssen, A. Bakker, S. Van der Zwaag. *Journal of Materials Science Letters*, 20 (2001). str. 1147-1150.
- [28] S. Zeinelabendin, A.O. Saleth. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 (2004), str. 331-335.
- [29] D. Rylska, L. Klimek. *Inżynieria Materiałowa*, (2006) nr 5, str. 1192-1196.
- [30] Christian Vargel, Michel Jacques, Martin P. Schmidt: *Corrosion of Aluminium*. Elsevier 2004.
- [31] P. Tomassi. *Inżynieria Powierzchni*, (2000) nr 3, str. 27-33.
- [32] H. H. Uhli: *Korozja i jej zapobieganie*. WNT, Warszawa 1976.
- [33] W. Skoneczny. *Inżynieria Powierzchni*, (2000) nr 2, str. 21-25.
- [34] A. Gołąb. *Przegląd Mechaniczny*. 26 (1986), str. 15-27.
- [35] M. Wołek, A. Gołąb: *Sprężarki tłokowe nie zanieczyszczające olejem smarnym środowiska*. Monografia 195, Zakład Graficzny Politechniki Krakowskiej, Kraków 1995.
- [36] A. Gołąb, J. Zych. *Przegląd Mechaniczny*, 22 (1984), str. 8-10.
- [37] A. Gołąb, J. Zych. *Przegląd Mechaniczny*, 19 (1993), str. 7-9.
- [38] A. Gołąb, G. Służalek, J. Zych. *Przegląd Mechaniczny*, 19/20 (1991), str. 10-13.
- [39] A. Gołąb, J. Zych. *Przegląd Mechaniczny*, 4 (1996), str. 5-8.
- [40] A. Gołąb, E. Łagiewka. *Archiwum nauki o materiałach*, 14 (1993), str. 329-344.
- [41] T. Biestek, J. Weber: *Powłoki konwersyjne*. WNT, Warszawa 1968.
- [42] K. Przybyłowicz: *Metaloznawstwo*. Podręczniki akademickie, Mechanika, WNT, Warszawa, 2003.
- [43] S. Wirbilis: *Galwanotechnika dla rzemieślników*. WNT, Warszawa 1986.
- [44] S. Mrowiec: *Zarys teorii utleniania metali*. Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1970.
- [45] C. Czada, W. Gasowski: *Barwienie aluminium i jego stopów*. WNT, Warszawa 1961.
- [46] D. R. Gabe. *Metal Finishing*, (2002) nr 6, str. 52-58.
- [47] A. Brace, W. P.G. Sheasby: *The technology of anodizing aluminium*. Technicopy Limited, U.K., 1979.
- [48] A. Brace: *Hard Anodizing of Aluminium*. Technicopy Limited, U.K., 1987.
- [49] A. Kwatera, A. Sawka, M. Wójcik, W. Tomaszewski. *Inżynieria Materiałowa*, (1999) nr 5, str. 304-307.
- [50] A. Sawka, W. Juda, A. Kwatera. *Inżynieria Materiałowa*, (2004) nr 3, str. 287-290.
- [51] M.P. Singh, S. A. Shivashankar. *Surface and Coatings Technology*, 161 (2002), str. 135-143.
- [52] P. Tomassi. *Inżynieria Powierzchni*, (2003) nr 2. str. 10-15.
- [53] W. Libus, Z. Libus: *Elektrochemia*. PWN, Warszawa 1987.
- [54] P. Tomassi. *Inżynieria powierzchni*, (1999) nr 1, str. 10-15.
- [55] H.F. Guo, M.Z. An, H.B. Huo, S. Xu, L.J. Wu. *Applied Surface Science*, 252 (2006), str. 7911-7916.
- [56] W. Skoneczny. *Inżynieria Powierzchni*, (1999) nr 1, str. 35-40.
- [57] W. Skoneczny. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, (1999) nr 20, str. 363-373.
- [58] W. Skoneczny: *Sprawozdanie z badań własnych*. UŚ/BW/KM/316/2003.

- [59] G. Patermarkis, K. Moussoutzanis: Electrochemical kinetic study on the growth of porous anodic oxide films on aluminium. *Electrochimica Acta*, vol 40, (1995) nr 6, str. 699-708.
- [60] B. Rosenbaum: *Tribo-simulated emission from oxide covered metal surfaces*. University Microfilms International Ann Arbor, Michigan, USA. London, England. 1976.
- [61] E. Palibroda. *Electrochimica Acta*, 40 (1995), str. 1051-1055.
- [62] E. Palibroda, A. Lupsan, S. Pruneanu, M. Saros. *Thin Solid Film*, 256 (1995), str. 101-105.
- [63] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson. *Journal of the Electrochemical Society*, 100 (1953), str. 411-419.
- [64] J. De Laet, H. Terryn, J. Vereecken. *Thin Solid Films*, 320 (1998), str. 241-252.
- [65] V. Lopez, E. Otero, A. Bautista, J. Gonzales. *Surface and Coatings Technology*, 124 (2000), str 76-84.
- [66] C. Colombini. *Metal Finishing*, (1992) nr. 5
- [67] T. Kmita, W. Skoneczny. *Inżynieria Materiałowa*, (2006) nr 5, str. 1061-1064.
- [68] S. Hsing-Hsiang, T. Shiang-Lin. *Surface and Coatings Technology*, 124 (2000), str. 278-285.
- [69] H. Uhli: *Korozja i jej zapobieganie*. WNT, Warszawa 1976.
- [70] Patent Normalny 153209-1994.
- [71] A.L. Yerokhin, L.O. Snizhko, N.L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews. *Surface and Coatings Technology*, 177-178 (2004), str. 779-783.
- [72] A.L. Yerokhin, A.A. Voevodin, V.V. Lyubimov, J. Zabinski, M. Donley. *Surface and Coatings Technology*, 110 (1998), str. 140-146.
- [73] E.V. Parfenov, A.L. Yerokhin, A. Matthews. *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), str. 8661-8670.
- [74] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey. *Surface and Coatings Technology*, 122 (1999), str. 73-93.
- [75] X. Nie, E.I. Meletis, J.C. Jiang, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews. *Surface and Coatings Technology*, 149 (2002), str. 245-25.
- [76] A. Yerokhin. *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), str. 8659–8660.
- [77] X. Nie, A. Leyland H.W. Song, A.L. Yerokhin, S.J. Dowey, A. Matthews. *Surface and Coatings Technology*, 116–119 (1999), str. 1055–1060.
- [78] H.F. Guo, M.Z. An, H.B. Huo, S. Xu, L.J. Wu. *Applied Surface Science*, 252 (2006), str. 7911-7916.
- [79] F. Monfort, A. Berkani, E. Matykina, P. Skeldon, G.E. Thompson, H. Habazaki, K. Shimizu. *Corrosion Science*, 49 (2007), str. 672-693.
- [80] F. Mecuson, T. Czerwicz, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, G. Henrion. *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005), str.804– 808.
- [81] L. Rama Krishna, A. Sudha Purnima, G. Sundararajan. *Wear*, 261 (2006), str. 1095-1101.
- [82] M. Jozefowicz. *Metal Finishing*, 103 (2005), str. 39-41.
- [83] T. Burakowski, T. Wierzchom: *Inżynieria powierzchni metali: podstawy, urzędzenia, technologie*. WNT, Warszawa 1995.
- [84] W. Juda, A. Kwatera, A. Sawka. *Inżynieria Materiałowa*, (2006) nr 5, str. 1031-1034.
- [85] T.J. Nijdam, L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof. *Acta Materialia*, 53 (2005). str. 1643-1653.

- [86] T.J. Nijdam, L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof. *Acta Materialia*, 51 (2003), str. 5295-5307.
- [87] Praca zbiorowa: *Powłoki ochronne*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
- [88] Z. Łodziana: *Właściwości tlenku glinu na podstawie obliczeń komputerowych*. Rozprawa habilitacyjna. Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków 2004.
- [89] R. Tabersky, H. van den Berg, U. König. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 14 (1996), str. 79-84
- [90] Ch. Taschner , B. Ljungberg , I. Endler , A. Leonhardt. *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999), str. 891-897.
- [91] W. Juda, A. Sawka, A. Kwaterna.. *Inżynieria Materiałowa*, (2005) nr 5, str. 248-251.
- [92] S.C. Tsai, Y.L. Song, C.C. Yang, W.Y. Chiu, H. M. Lin. *Journal of Materials Science*, 39 (2004), str. 3647-3657.
- [93] W. Kucza, J. Obłąkowski, R. Gajerski, S. Łabuś, M. Danielewski, A. Małecki. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88 (2007), str. 65-69.
- [94] A. A. Abdel-Samad, A. M. M. El-Bahloul, E. Lugscheider, S. A. Rassoul. *Journal of Materials Science*, 35 (2000), str. 3127-3130 .
- [95] A. Ortiz, J.C. Alonso, V. Pankov, D. Albarran. *Journal of Luminescence*, 81 (1999), str. 45-51.
- [96] K. Koski, J. Holsa, P. Juliet. *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999), str. 716-720.
- [97] P.J. Kelly, O.A. Abu-Zeid, R.D. Arnell, J. Tong. *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996), str. 28-32.
- [98] P.J. Kelly, R.D. Arnell. *Vacuum*, 56 (2000), str. 159 -172.
- [99] K. Koski, P. Juliet. *Surface and Coatings Technology*, 115 (1999), str. 163-171.
- [100] K. Koski, J. Hoelsae, P. Juliet. *Thin Solid Films*, 339 (1999), str. 240-248.
- [101] Koski, J. Hoelsae, P. Juliet, Z.H. Wang, R. Aimò , K. Pischow. *Materials Science and Engineering*, B65 (1999), str. 94-105.
- [102] R. Miyano, K. Kimura, K. Izumi, H. Takikawa, T. Sakakibara. *Vacuum*, 59 (2000), str. 159 -167.
- [103] Z. W. Zhao, B. K. Tay, D. Sheeja. *Surface and Coatings Technology*, 167 (2003), str. 234-239.
- [104] B.K. Tay, Z.W. Zhao, C.Q. Sun. *Surface & Coatings Technology*, 198 (2005), str. 94-97.
- [105] R. Brill, F. Koch, J. Mazurelle, D. Levchuk, M. Balden, Y. Yamada-Takamura, H. Maier, H. Bolt. *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003), str. 606–610.
- [106] Z.W. Zhao, B.K. Tay, G.Q. Yu, D.H.C. Chua, S.P. Lau, L.K. Cheah. *Thin Solid Films*, 447-448. (2004), str. 14-19.
- [107] Z.W. Zhao, B.K. Tay, L. Huang, S.P. Lau, J.X. Gao. *Optical Materials*, 27 (2004), str. 465-469.
- [108] R. Kapsa, I. Stara, D. Zeze, B. Gruzza, V. Matolin. *Thin Solid Films*, 317 (1998), str. 77-80.
- [109] T. Burakowski, W. Napadłek, J. Marczak. *Inżynieria Materiałowa*, (2006) nr 5, str. 882-886.
- [110] K. E. Oczom. *Mechanik*, (2005) nr 5-6, str. 365-379.
- [111] J. Marczak, W. Napadłek, A. Sarzyński. *Inżynieria Materiałowa*, (2005) nr 5, str. 622-624.

- [112] W. Napadłek, A. Sarzyński, J. Marczak. Inżynieria Materiałowa, (2005) nr 5, str. 619-621.
- [113] W. Napadłek. Inżynieria Materiałowa, (2006) nr 5, str. 1159-1162.
- [114] W. Serbiński, A. Zieliński, A. Dziadoń, T. Wierzchnoń. Inżynieria Materiałowa, (2005) nr 5, str. 291-293.
- [115] K. G. Watkins, M. A. McMahon, W. M. Steen. Materials Science and Engineering, A231 (1997), str. 55-61.
- [116] J. Iwaszko, Z. Nitkiewicz, K. Sławuta. Inżynieria Materiałowa, (2005), nr 5 str. 294-298.
- [117] X. B. Zhou, J. Th. M. De Hosson. Scripta Metallurgica et Materialia, 33 (1995), str. 1345-1351.
- [118] T.M. Yue, K.J. Huang, H.C. Man. Surface & Coatings Technology, 194 (2005), str. 232– 237.
- [119] J. Kruger, P. Meja, M. Autric, W. Kautek. Applied Surface Science, 186 (2002), str. 374-380.
- [120] B. Major. Inżynieria Materiałowa, (2005) nr 5, str. 320-323.
- [121] T. Burakowski, B. Major. Inżynieria Materiałowa, (1999) nr 5, str. 339-344.
- [122] A. Husmann, J. Gottmann, T. Klotzbücher, E. W. Kreutz. Surface and Coatings Technology, 100-101 (1998), str. 411-414.
- [123] H. Jha, T. Kikuchi, M. Sakairi, H. Takahashi. Electrochimica Acta, 52 (2007), str. 4724-4733.
- [124] T. Kikuchi, S.Z. Chu, S. Jonishi, M. Sakairi, H. Takahashi. Electrochimica Acta, 47 (2001), str. 225-234.
- [125] T. Gibas: *Korund i jego zastosowanie w technice*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1971.
- [126] Z. Orman: *Produkcja tlenku glinowego*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1963.
- [127] I.W.M. Brown, M.E. Bowden, T. Kemmitt, K.J.D. MacKenzie. Current Applied Physics, (2006) nr 6, str. 557-561.
- [128] M.J. Pellina, P.C. Stairb, G. Xionga, J.W. Elamc, J. Birrella, L. Curtissa, S.M. Georgef, C.Y. Hana, L. Itona, H. Kunge, M. Kunge, H. H. Wanga. Catalysis Letters, 102 (2005), str.127-130.
- [129] J. Kakos, L. Baca, P. Veis, L. Pach. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 21 (2001), str. 167-172.
- [130] A. I. Vorobyova, E. A. Outkina. Russian Microelectronics, Vol. 34, (2005), str. 147-154.
- [131] Hidetaka Asoh, Sachiko Ono, Tomohito Hirose, Masashi Nakao, Hideki Masuda. Electrochimica Acta, 48 (2003), str. 3171-3174
- [132] G. E. Thompson. Thin Solid Films, 297 (1997), str. 192-201.
- [133] J. -P. Dasqueta, D. Caillardb, E. Confortoc, J. -P. Boninoa, R. Besa. Thin Solid Films, 371 (2000), str. 183-190.
- [134] W. Skoneczny. Tibologia, 197 (2004), str. 249-256.
- [135] L.E. Fratila-Apachitei, H. Terryn, P. Skeldon, G.E. Thompson, L. Duszczyk, L. Katgerman.. Electrochimica Acta, 49 (2004), str. 1127-1140
- [136] J. Konieczny, L.A. Dobrzańska, K. Labisza, J. Duszczyk. Journal of Materials Processing Technology, 157-158 (2004), str. 718-723.
- [137] L.E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk, L. Katgerman. Surface and Coatings Technology, 157 (2002), str. 80-94.
- [138] L.E. Fratila-Apachitei, F.D. Tichelaar, G.E. Thompson, H. Terryn, P. Skeldon, J. Duszczyk, L. Katgerman. Electrochimica Acta, 49 (2004), str. 3169-3177.

- [139] L.E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk, L. Katgerman. Surface and Coatings Technology, 165 (2003), str. 232-240.
- [140] A. Gołab: Struktura i właściwości warstw tlenkowych dla celów tribologicznych. Praca doktorska. Uniwersytet Śląski, Katowice 1992.
- [141] Yufei Jia, Haihui Zhou, Peng Luo, Shenglian Luo, Jinhua Chen, Yafei Kuang: Surface & Coatings Technology, 201 (2006), str. 513-518.
- [142] G.D. Sulka, K.G. Parkoła. Electrochimica Acta, 52 (2007), str. 1880-1888.
- [143] I. Mikulskas. Optical materials, 17 (2001), str. 343-346.
- [144] S. H. Ko, D. W. Lee, S. E. Jee, H. C. Park, K. H. Lee, W. Hwang: Glass Physics and Chemistry, 31 (2005), str. 356-363.
- [145] Chen-Un Yu, Chi-Chang Hu, Allen Bai, Yong-Feng Yang. Surface & Coatings Technology, 201 (2007) 7259-7265.
- [146] K. Lagrene, J.-M. Zanotti. The European Physical Journal Special Topics Volume, 141 (2007), str. 261-265.
- [147] M. Mehmood, A. Rauf, M.A. Rasheed, S. Saeed, J.I. Akhter , J. Ahmad, M. Aslam. Materials Chemistry and Physics, 104 (2007), str. 306-311.
- [148] C. Brandli, T.F. Jaramillo, A. Ivanovskysya, E.W. McFarland. Electrochimica Acta, 47 (2001), str. 553-557.
- [149] Min Tang, Jianping He, Jianhua Zhou, Ping He. Materials Letters, 60 (2006), str. 2098-2100.
- [150] F. Muller, A. Birner, J. Schilling, A.-P. Li, K. Nielsch, U. Gosele, V. Lehmann: Microsystem Technologies, (2002) nr 8, str. 7-9.
- [151] Sun Wen, Sun-il Mhoa, In-Hyeong Yeo. Journal of Power Sources, 163 (2006), str. 304-308.
- [152] Yan Zuo , Yan Zhao, Xiaotian Li, Nan Li, Xuelian Bai, Shilun Qiu, Wenxue Yu. Materials Letters, 60 (2006), str. 2937-2940.
- [153] G. Patermarakis, N. Nicolopoulos, Journal of Catalysis, 187 (1999), str. 311-320.
- [154] G. Patermarakis, K. Masavetas. Journal of Electroanalytical Chemistry, 588 (2006), str. 179–189.
- [155] I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach, G. Marx. Applied Surface Science, 220 (2003), str. 51–59.
- [156] L.E. Fratila-Apachitei, J. Duszczyk. Journal of Applied Electrochemistry, 36 (2006), str.481-486.
- [157] I. Tsangaraki-Kaplanoglou , S. Theohari, Th. Dimogerontakis, Yar-Ming Wang, Hong-Hsiang (Harry) Kuo, Sheila Kia. Surface & Coatings Technology, 200 (2006), str. 2634 – 2641.
- [158] H. Wang, H.W. Wang. Materials Chemistry and Physics, 97 (2006), str. 213-218.
- [159] M.F. Morks, Abdel Salam Hamdy, N.F. Fahim, M.A. Shoeib. Surface & Coatings Technology, 200 (2006), str. 5071-5076.
- [160] C. Re-Long, C. Peng-Heng. Journal of Materials Science Letters, 16 (1997), str. 174-178 .
- [161] S. Błazewski, J. Mikoszewski: *Pomiary twardości metali*. WNT, Warszawa 1981.
- [162] Xu Tao, Chean Jianmin, Zhao Janzeng, Dang Hongxin. Wear, 196 (1996), str. 214-218.
- [163] O. Yilmaza, S. Buytoz. Composites Science and Technology, 61 (2001), str. 2381-2392.

- [164] H. Habazaki, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood. *Thin Solid Films*, 300 (1997), str. 131-137.
- [165] A. K. Bhattacharya, D. R. Pyke, G. S. Walker, C. R. Werret. *Applied Surface Science*, 108 (1997), str. 465-470.
- [166] J.A. Gonzalez, S. Felui Jr, A. Bautista, E. Otero, S. Felui. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999), str. 845-854.
- [167] F.Bourlnel, C. Laffon, Ph Parent, Gtourillon. *Surface Science*, 352-354 (1996), str. 228-231.
- [168] H. Linsmeier, J. Luthin, P. Goldstrab. *Journal of Nuclear Materials*, 290-293 (2001), str. 25-32.
- [169] Yu.A. Teterin, K.E. Ivanov, A.Yu. Teterin, A.M. Lebedev, I.O. Utkin, L. Vukchevich. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 101-103 (1999), str. 401-405.
- [170] T. Do, N.S. McIntyre. *Surface Science*, 433-435 (1999), str. 136-141.
- [171] O. Böse, E. Kemnitz, A. Lippitz, W. E. S. Unger. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358 (1997), str.175-179.
- [172] L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, F.D. Tichelaar, C.G. Borsboom, E.J. Mittemeijer. *Applied Surface Science*, 144-145 (1999), str. 11-15.
- [173] P.C. Snijders, L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof. *Surface Science*, 589 (2005), str. 98-105.
- [174] M. Textor, M. Amstutz. *Analytica Chimica Acta*, 297 (1994), str. 15-26.
- [175] K. E. Oczkoś, V. Liubimov: *Struktura geometryczna powierzchni. Podstawy klasyfikacji z atlasem charakterystycznych powierzchni kształtowych*. OWPRZ, Rzeszów 2003.
- [176] M. Wieczorowski, A. Cellary, J. Chajda: *Przewodnik po pomiarach nierówności powierzchni*. Wyd. Pol. Pozn., Poznań 2003.
- [177] M. Wieczorowski, A. Cellary, J. Chajda: *Charakterystyka chropowatości powierzchni*. Wyd. Pol. Pozn., Poznań 1996.
- [178] Chen-Un Yu, Chi-Chang Hu, Allen Bai, Yong-Feng Yang. *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007), str. 7259-7265.
- [179] X. Li, X. Nie, L. Wang, D.O. Northwood. *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005), str. 1994-2000.
- [180] W. Skoneczny, J. Jurasik, A. Burian. *Materials Science-Poland*, 22 (2004), str. 265-278.
- [181] A.Gołąb, A. Józefów. *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, (1999), str. 627-632.
- [182] M. Maejima. *Metal Finishing*, (1998) nr 10, str. 36-41.
- [183] M. Maejima. *Metal Finishing*, (1997) nr 12, str. 10-13.
- [184] A.A. Voevodin, A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, M.S. Donley, J.S. Zabinski. *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996), str. 516-521.
- [185] A. Posmyk: *Kształtowanie własności tribologicznych warstwy wierzchniej tworzyw na bazie aluminium*. Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej, Z. 62, Gliwice 2002.
- [186] W. Skoneczny: *Zagadnienia Eksploatacji Maszyn*, 118 (1999), str. 341-349.
- [187] K. Tubielewicz, W. Skoneczny: *Badania węzła tarcia sprężarki bezsmarowej z nową powłoką tlenkową, w: Technologia i oprzyrządowanie w obróbce powierzchniowej*. Seria Monografie nr 42. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1996.
- [188] M. Maejima, K. Saruwatara, M. Takaya. *Surface and Coatings Technology*, 132 (2000), str. 105-110.

- [189] M. Takaya, K. Hashimoto, Y. Toda, M. Maejima. Surface and Coatings Technology, 169-170 (2003), str. 160-162.
- [190] A. K. Gangopadhyay. Tribology International, 30 (1997), str. 19-39.
- [191] Jiayi Sun, Lijun Weng, Qunji Xue. Vacuum, 62 (2001), str. 337-343.
- [192] X. Nie, L. Wang, E. Konca, A.T. Alpas. Surface & Coatings Technology 188-189 (2004), str. 207– 213.
- [193] X. Nie, A. Wilson, A. Leyland, A. Matthews. Surface and Coatings Technology, 131 (2000), str. 506-513.
- [194] Lu Z. P., K. Friedrich: Wear, 181-183 (1995), str. 624-631.
- [195] Qi-Hua Wang, Qun-Ji Xue, Wei-Min Liu, Jian-Min Chen: Wear, 243 (2000), str. 140-146.
- [196] L. R. Burris, G. W. Sawyer. Wear, 261 (2006), str. 410-418.
- [197] K. Friedrich, Z. Lu, A. M. Hager. Wear, 190 (1995), str. 139-144.
- [198] Z. Zhang, C. Breidt, L. Chang, K. Friedrich. Tribology International, 37 (2004), str. 271-277.
- [199] R. Wasche, D. Klaffke. Tribology Letters, (1998) nr 5, str. 173-190.
- [200] T. P. D. Rajan, R. M. Pillai, B. C. Pai. Journal of Materials Science, 33 (1998), str. 3491-3503.
- [201] S. O. Yilmaz. Tribology International, 40 (2007), str. 441-452.
- [202] H. Liu, K. Ogi. Journal of Materials Science, 34 (1999), str. 5593-5599.
- [203] K. Laden, J.D. Guerin, M. Watremez, J.P. Bricou. Tribology Letters, (2000) nr 8, str. 237-247.
- [204] A. Posmyk. W. Skoneczny. Materiały konferencyjne. Nowoczesne Technologie w Inżynierii Powierzchni, Łódź 1994, str. 353-356.
- [205] H. Surendranath, H. A. Bruck, S. Gowrisankaran: International Journal of Solids and Structures, 40 (2003), str. 2999-3020.
- [206] D. Padmavardhani, A. Gomez, R. Abbashian. Intermetallics, (1998) nr 6, str. 229-241.
- [207] H.X. Zhu, R. Abbaschian. Composites, Part B 31 (2000), str. 383-390.
- [208] V. Moutarlier, S. Pelletier, F. Lallemand, M.P. Gigandet, Z. Mekhalif. Applied Surface Science, 252 (2005), str. 1739-1746.
- [209] M. Nagai, T. Nishino. Solid State Ionics, 117 (1999), str. 317-321.
- [210] L. Arurault, J. Salmi, R. S. Bes. Solar Energy Materials & Solar Cells, 82 (2004), str. 447-455.
- [211] A. Posmyk. Powłoki kompozytowe APT+Me przeznaczone na skojarzenia ślizgowe. Inżynieria Materiałowa, (2000) nr 6. str. 400-402.
- [212] K. Vermohlen, H. Lewandowski, H.-D. Narres, E. Koglin. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 170 (2000), str. 181-189.
- [213] E. Pefferkorn, E. Ringenbach, F. Elfarissi. Colloid Polim. Sci., 279 (2001), str. 629-637.
- [214] J. C. Hulteen, H. X. Chen, C. K. Chambliss, C. R. Martin. Nanostructured Materials, 9 (1997), str. 33-136.
- [215] W.S. Im, Y.S. Cho, G.S. Choi, F.C. Yu, D.J. Kim Diamond and Related Materials, 13 (2004), str. 1214-1217.
- [216] Y.C. Sui, B.Z. Cui, R. Guardian, D.R. Acosta, L. Martinez, R. Perez. G. Carbon, 40 (2002), str. 1011-1016.
- [217] Y.C. Sui, B.Z. Cui, L. Martinez, R. Perez, D.J. Sellmyer. Thin Solid Films, 406 (2002), str. 64-69.



- [218] Po-Lin Chen, Jun-Kai Chang, Fu-Ming Pan, Cheng-Tzu Kuo. *Diamond & Related Materials*, 14 (2005), str. 804-809.
- [219] Po-Lin Chen, Jun-Kai Chang, Cheng-Tzu Kuo, Fu-Ming Pan. *Diamond & Related Materials*, 13 (2004), str. 1949-1953.
- [220] Soo-Hwan Jeong, Hee-Young Hwang, Sun-Kyu Hwang, Kun-Hong Lee. *Carbon*, 42 (2004), str. 2073-2080.
- [221] A. Kuhn. *Metal Finishing*, (2004) nr 12, str.12-17.
- [222] X. Zhao, W. Li. *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006), str. 3492-3495.
- [223] M.J. Bartolome, V. Lopez, E. Escudero, G. Caruana, J.A. Gonzalez. *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006), str. 4530-4537.
- [224] K. Wefers. *Aloa center*, Pa., (1973), str. 553-561.
- [225] F. Snogan, C. Blanc, G. Mankowski, N. Pebere. *Surface and Coatings Technology*, 154 (2002), str. 94-103.
- [226] Xingwen Yu, Chuanwei Yan , Chunan Ca. *Materials Chemistry and Physics*, 76 (2002), str. 228-235
- [227] Xingwen Yu, Chuanwei Yan, Chunan Ca. *Journal of Materials Science Letters*, 19 (2000), str. 1907-1908.
- [228] Yu Zuo, Peng-Hui Zhao, Jing-Mao Zhao. *Surface and Coatings Technology*, 166 (2003), str. 237-242.
- [229] F. Mansfeld. F. J. Perez. *Thin Solid Films*, 270 (1995), str. 417- 421.
- [230] C. B. Rachel, Lio Hao. *Metal Finishing*, (2000), nr. 5, str. 48-52.
- [231] J. F. Moulder, W. F. Sticle, P. E. Sobol, U. D. Bombeu: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics (1995).
- [232] J. Luthin, C. Linsmeier. *Surface Science*, 78 (2000), str. 454-456.

## 6. Streszczenie

Zastosowanie aluminium i jego stopów w węzłach kinematycznych maszyn roboczych wymaga modyfikacji warstwy wierzchniej Al. Rozwiązaniem problemu małej twardości aluminium i podatności do tworzenia szczepień adhezyjnych we współpracy tribologicznej - jest anodowa powłoka tlenkowa otrzymywana metodą anodowania twardego. Kolumnowo-włóknista struktura, uzyskiwanego elektrolitycznie tlenku glinu, umożliwia uzyskanie na jego bazie (osnowie) kompozytów, w których zaimplementowany składnik dyspersyjny pozwala modyfikować właściwości anodowej powłoki tlenkowej.

Autor pracy, w wyniku analizy literatury sformułował tezę o możliwości uzyskania na bazie tlenku glinu materiału kompozytowego o gradientowej zmianie zawartości węgla lub jego związków, zapewniającej płynną zmianę właściwości mechanicznych od powierzchni do podłoża oraz korzystną zmianę właściwości tribologicznych w niesmarowanych węzłach tarcia maszyn roboczych, wykorzystując proces uszczelniania warstw tlenkowych w kwasach organicznych.

Przedstawiona dysertacja składa się z dwóch części: literaturowej oraz badawczej. W części literaturowej, obejmującej ponad 230 pozycji bibliograficznych (w większości zagranicznych wydanych po 1995 r.), autor zawarł aktualny stan wiedzy dotyczącej metod otrzymywania i właściwości powłok tlenkowych na aluminium. Przegląd bibliograficzny obejmował swą tematyką również metody wytwarzania kompozytów na bazie tlenku glinu oraz opis procesu i metod uszczelniania powłok tlenkowych. W części badawczej autor przedstawił wieloetapową procedurę: opracowania technologii wytwarzania gradientowej warstwy węglowej, doboru przeciwtriboelementu w postaci tworzywa PEEK/BG, metod badawczych, umożliwiających potwierdzenie gradientowości właściwości mechanicznych i składu chemicznego, a także realizacji celu użytkowego, jakim jest możliwość aplikacji uzyskanej warstwy w skojarzeniach ślizgowych. Optymalizacja technologii pozwoliła na wyłonienie najbardziej korzystnych parametrów dwuetapowego procesu uzyskania gradientowej warstwy węglowej. Warstwy powierzchniowe o zwiększonej zawartości węgla (do 28% węgla wydzielonego w procesie obróbki cieplno-chemicznej) można uzyskać na bazie anodowej powłoki tlenkowej wytwarzanej metodą anodowania twardego stopu aluminium EN AW-ALMg2 w wodnym roztworze kwasu siarkowego, szczawiowego i ftalowego w temperaturze 308 K, uszczelnianej następnie w wodnym roztworze kwasu bursztynowego w czasie 20 minut w temperaturze 368 K (co umożliwia częściowe

uszczelnienie). Tak uzyskany nowy materiał, oprócz zwiększonej zawartości węgla, charakteryzuje się gradientową zmianą struktury, własności mechanicznych i składu chemicznego w poprzek grubości, z tego względu można go określić mianem gradientowej warstwy węglowej. Ponadto uzyskana modyfikacja warstwy wierzchniej aluminium zapewnia niski współczynnik tarcia (0,05) we współpracy tribologicznej bezsmarowej ślizgowej z nowoczesnym niskotarciowym kompozytem PEEK/BG, w warunkach odpowiadających współpracy pierścieni uszczelniających z cylindrem w sprężarkach bezsmarowych. Zaletami gradientowej warstwy węglowej są również: wysoka mikrotwardość (wzrost mikrotwardości w stosunku do APT nie poddanej obróbce cieplno-chemicznej) oraz korzystna struktura geometryczna powierzchni, z punktu widzenia zastosowania w ślizgowych węzłach tribologicznych. Właściwości gradientowej warstwy węglowej zapewniają również dużą odporność na zużycie tribologiczne węzła ślizgowego tworzywo PEEK/BG - warstwa gradientowa.

Uzyskana gradientowa warstwa węglowa na bazie tlenku glinu jest nowym materiałem, mogącym znaleźć zastosowanie praktyczne w niesmarowanych węzłach ślizgowych.